

实用胶黏剂制备与应用丛书

天然胶黏剂

叶楚平 李陵岚 王念贵 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

实用胶黏剂制备与应用丛书

- 电子电器用胶黏剂
- 包装用胶黏剂
- 无机胶黏剂
- 淀粉胶黏剂
- 天然胶黏剂
- 环氧树脂胶黏剂
- 厌氧胶黏剂
- 乳液胶黏剂
- 功能胶黏剂
- 环保胶黏剂

ISBN 7-5025-5068-2



9 787502 550684 >

销售分类建议：化工/精细化工/胶黏剂
化工/材料/胶黏剂

ISBN 7-5025-5068-2/TQ · 1882 定价：45.00元

实用胶黏剂制备与应用丛书

天然胶黏剂

叶楚平 李陵岚 王念贵 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

天然胶黏剂/叶楚平, 李陵岚, 王念贵编著. -- 北京:
化学工业出版社, 2004. 1

(实用胶黏剂制备与应用丛书)

ISBN 7-5025-5068-2

I. 天… II. ①叶…②李…③王… III. 胶黏剂, 天然 IV. TQ430.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 125177 号

实用胶黏剂制备与应用丛书

天然胶黏剂

叶楚平 李陵岚 王念贵 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 李 林 靳 荣

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 20 字数 545 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5068-2/TQ·1882

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

随着经济和科学的发展，胶黏剂在建筑、包装、汽车、船舶、木材、石化、冶金、机械、制鞋、纺织、医疗、航空航天和人们日常生活中得到广泛应用，几乎任何人、任何物品均涉及到胶黏剂，其发挥的作用和产生的经济效益也越来越显著。

我国胶黏剂行业起步于 20 世纪 50 年代，进入 20 世纪 90 年代后，胶黏剂行业取得了突飞猛进的发展，胶黏剂已成为一类重要的精细化工产品，预计到 2005 年中国合成胶黏剂消费量将达到 265 万吨，年均增长率将继续保持在 8%~10%。

由于胶黏剂在国民经济建设中具有重要的意义，有关胶黏剂的理论、制备技术及应用技术等备受人们关注。随着科学发展的日新月异及整个社会环保意识的日益增强，各种新产品与新技术层出不穷。如何制备适应社会发展和经济建设需要且环境友好的胶黏剂，如何选择对所用基材、工艺更为适用的胶黏剂，以及各种胶黏剂的研究现状、发展前景、制备方法、配方实例、应用技术等都是行业内广大读者十分希望了解的。

为了满足读者的需求，推动胶黏剂行业的进一步发展，我社在经过广泛调研与反复分析的基础上，将胶黏剂产品按用途、组成及性能等进行分类，组织国内相关专家编写了《实用胶黏剂制备与应用丛书》，本丛书计划分批出版。

已出版的 10 本包括：《胶黏剂基础与配方设计》、《胶黏剂选用与黏接技术》、《建筑用胶黏剂》、《木材用胶黏剂》、《密封胶黏剂》、《制鞋与纺织品用胶黏剂》、《水基胶黏剂》、《热熔胶黏剂》、《压敏胶黏剂》、《特种胶黏剂》。

丛书第一批出版后，以其实用性与先进性受到读者的一致欢迎与好评。在此基础上推出的丛书第二批将保持原有特点，并更加注

重胶黏剂的生产技术与配方举例，共包括如下 10 个分册：

《电子电器用胶黏剂》

《包装用胶黏剂》

《无机胶黏剂》

《淀粉胶黏剂》

《天然胶黏剂》

《环氧树脂胶黏剂》

《厌氧胶黏剂》

《乳液胶黏剂》

《功能胶黏剂》

《环保胶黏剂》

以上各分册将于 2004 年年初全部出版。

我们真诚地希望本丛书的出版能对我国胶黏剂生产和应用部门的工程技术人员、管理人员及大专院校相关专业的师生有所帮助。

化学工业出版社

2003 年 5 月

前 言

天然胶黏剂是人类最早使用的胶黏剂。早在 5000 多年前，我们的祖先即开始使用黏土建房子，用淀粉上浆纺纱织布，用鱼胶等动物胶制造弓箭。秦朝时期采用糯米和石灰砂浆修建了举世闻名的万里长城。无论是国内或国外，从古到今，天然胶黏剂都与人们的生活、社会的进步有着密切的联系。

改革开放以来，我国胶黏剂工业得到长足的发展。经济的快速发展和人们生活水平的迅速提高对胶黏剂的市场需求越来越大。现在天然胶黏剂广泛用在金属、皮革、木材、纸张、布匹、胶合板、木器家具、体育用品、乐器、胶黏带、密封纸箱、纸盒、砂轮、砂布、雨衣的防雨涂层、丝绸、草织品的上光、铜版纸、蜡光纸、印刷辊、书籍装订等方面。特别是建筑行业的兴旺发达，各种板材的大量应用，促进了天然胶黏剂的快速发展。在强调绿色环保的今天，天然胶黏剂能降解、原料能再生的优势是合成胶黏剂无法比拟和替代的。绿色环保将是胶黏剂产品的发展方向，今后会有更多优质、无毒、低耗、节能的环保型天然胶黏剂产品满足市场需要。

本书尝试将常用的天然胶黏剂的原料组成、结构、性能作较系统的介绍，尽可能多地列举一些应用例子，目的是为天然胶黏剂的设计者和制造者提供必要的理论依据和实践参考。

全书共分 13 章。第 2 章天然橡胶胶黏剂应用范围很广，常常将其与橡胶一起讨论。在本书中，将天然橡胶胶黏剂单列一章，旨在突出天然橡胶胶黏剂的重要。对有潜在发展前景的仿生胶黏剂、甲壳素类胶黏剂也作了一些介绍，借此抛砖引玉。

本书在编写的过程中参阅了大量的有关资料，他们的研究成果为本书的编写提供了有力的保证。肖卫东教授为本书的写作提出了很多有益的建议，任家强同志在本书的编辑工作中付出了辛勤的劳

动，在此一并致以谢意。

由于编者水平有限，疏漏错误之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编者

2004 年 1 月

内 容 提 要

随着社会对绿色环保的要求越来越强烈,可降解、原料可再生的天然胶黏剂越来越受到人们的关注。本书对天然胶黏剂进行了系统介绍,对天然橡胶胶黏剂、淀粉胶黏剂、纤维素类胶黏剂、甲壳素类胶黏剂、黄原胶类胶黏剂、蛋白质类胶黏剂、仿生胶黏剂、明胶胶黏剂及无机胶黏剂等的基本组成、结构、性能、反应及制备、应用进行了分别的阐述,并结合生产实例进行说明。

本书资料详实,知识面宽,理论结合实际,对生产、应用及相关知识的学习将颇有帮助。

本书适合从事天然胶黏剂研究、开发、生产与应用的广大工作者、科技人员及大专院校相关专业师生参考使用。

目 录

第 1 章 绪论	1
参考文献	18
第 2 章 天然橡胶胶黏剂	20
2.1 概述	20
2.2 天然橡胶性能、分类与化学改性	26
2.2.1 天然橡胶的性能	26
2.2.2 天然橡胶的分类	35
2.2.3 天然橡胶的化学改性和衍生物	42
2.3 天然橡胶胶黏剂的制备及应用	51
2.3.1 原料	51
2.3.2 胶乳胶黏剂配方	53
2.3.3 天然橡胶溶液胶黏剂	68
参考文献	76
第 3 章 淀粉类胶黏剂	78
3.1 概述	78
3.2 原淀粉的种类及生产	80
3.2.1 玉米	80
3.2.2 薯类	84
3.3 原淀粉的性能	88
3.3.1 原淀粉的结构	88
3.3.2 原淀粉的性能	91
3.4 变性淀粉的制备和性质	98
3.4.1 氧化淀粉	103
3.4.2 酸变性淀粉	107
3.4.3 交联淀粉	112
3.4.4 酯化淀粉	119
3.4.5 醚化淀粉	124

3.4.6	接枝共聚淀粉	137
3.4.7	预糊化淀粉	140
3.4.8	糊精	145
3.5	淀粉类胶黏剂	150
3.5.1	淀粉胶黏剂的生产原理及方法	151
3.5.2	淀粉胶黏剂的分类	153
3.5.3	原淀粉胶黏剂	153
3.5.4	膨化淀粉胶黏剂	159
3.5.5	固体淀粉胶黏剂	161
3.5.6	糊精胶黏剂	164
3.5.7	氧化淀粉胶黏剂	169
3.5.8	其他变性淀粉胶黏剂	185
	参考文献	195
第4章	纤维素类胶黏剂	199
4.1	概述	199
4.2	纤维素的结构、性能及其衍生物	203
4.2.1	纤维素的结构	203
4.2.2	纤维素的性能	207
4.2.3	纤维素衍生物	209
4.3	木质素的结构及性能	219
4.3.1	木质素的结构	221
4.3.2	木质素的性能	222
4.4	纤维素类胶黏剂的制备及其应用	228
4.4.1	纤维素衍生物胶黏剂的制备及应用	228
4.4.2	木质素胶黏剂的制备及应用	247
4.4.3	木材溶剂化为胶黏剂的制备及应用	256
	参考文献	262
第5章	甲壳素类胶黏剂	265
5.1	概述	265
5.2	甲壳素类的性能	269
5.2.1	甲壳素类的结构	269
5.2.2	甲壳素类的物理性质	271
5.2.3	甲壳素类的化学性质	275

5.3 甲壳素类胶黏剂的制备及应用	283
5.3.1 甲壳素及其衍生物的制备	283
5.3.2 甲壳素类在胶黏剂中的应用	290
参考文献	309
第6章 黄原胶类胶黏剂	311
6.1 概述	311
6.2 黄原胶的性能	313
6.2.1 黄原胶的结构	313
6.2.2 黄原胶的主要性能	316
6.2.3 黄原胶的质量指标	322
6.3 黄原胶的制备	322
6.4 黄原胶胶黏剂的应用	333
参考文献	345
第7章 蛋白质类胶黏剂	346
7.1 概述	346
7.2 大豆蛋白	353
7.3 酪蛋白	368
7.4 蛋白质类胶黏剂	381
参考文献	406
第8章 仿生胶黏剂	409
8.1 概述	409
8.2 海洋生物胶黏剂的组成、结构及性能	414
8.3 海洋生物胶黏剂的黏附机理	419
8.3.1 贻贝生物胶黏剂的黏附机理	420
8.3.2 微生物的黏附机理	425
8.3.3 小型藻类的黏附机理	426
8.3.4 巨型海藻类的黏附机理	427
8.4 海洋生物胶黏剂的应用研究	428
8.4.1 海洋生物胶黏剂的直接应用研究	428
8.4.2 人工模拟胶蛋白	429
8.5 海洋生物胶黏剂的提取	432
8.5.1 贻贝生物胶黏剂的提取	432
8.5.2 藤壶生物胶黏剂的提取	436

参考文献	437
第 9 章 松香胶黏剂	439
9.1 概述	439
9.2 松香的基本成分	443
9.3 松香的物理性质	446
9.4 松香的化学性质	448
9.4.1 羧基的反应	448
9.4.2 双键上的反应	458
9.4.3 松香的氯化反应	464
9.4.4 松香的聚合反应	465
9.4.5 松香的环氧化反应	465
9.5 松香的应用	466
参考文献	497
第 10 章 明胶胶黏剂	499
10.1 概述	499
10.2 明胶的组成、结构	502
10.3 明胶的物理性质	503
10.4 明胶的化学性质	509
10.5 明胶的制备	512
10.5.1 骨明胶的制备	512
10.5.2 氧化明胶的制备	516
10.5.3 水解明胶的制备	519
10.6 明胶的改性	521
10.7 明胶的应用	527
参考文献	551
第 11 章 单宁胶黏剂	554
11.1 概述	554
11.2 单宁的组成和结构	555
11.3 单宁的性质	561
11.3.1 类黄酮的缩合反应	561
11.3.2 单宁的反应性能	563
11.4 单宁胶黏剂的制备及应用	578
11.4.1 从落叶松树皮中碱抽提单宁胶黏剂	578

11.4.2	室外级胶合板用黑荆树单宁胶黏剂	580
11.4.3	人造板用白坚木单宁胶黏剂	585
11.4.4	单宁胶黏剂用于油松大片刨花板的制造	586
11.4.5	栲胶改性纤维板胶黏剂	587
11.4.6	集装箱底板生产用的粉状落叶松单宁胶	589
11.4.7	高温封堵剂用的单宁胶黏剂	590
11.4.8	几种国外单宁胶的配方及制板工艺	593
	参考文献	594
第 12 章	阿拉伯树胶、桃胶、紫胶胶黏剂	596
12.1	阿拉伯树胶胶黏剂	596
12.1.1	概述	596
12.1.2	制备	599
12.1.3	应用	599
12.1.4	添加剂的作用	601
12.2	桃胶胶黏剂	601
12.2.1	概述	601
12.2.2	制备	602
12.2.3	应用	603
12.3	紫胶胶黏剂	604
12.3.1	概述	604
12.3.2	紫胶的提取及制备	608
12.3.3	紫胶的应用	609
	参考文献	611
第 13 章	无机胶黏剂	613
13.1	概述	613
13.2	反应型胶黏剂的组成	616
13.3	无机胶黏剂的应用	617
13.3.1	硅酸盐类胶黏剂	617
13.3.2	磷酸盐类胶黏剂	622
	参考文献	626

第 1 章 绪 论

胶黏剂是以能起粘接作用的原料为主体，辅以溶剂、增塑剂、增黏剂、交联剂、固化剂、渗透剂、填料等，通过物理、化学或者两者相结合使用的方法而配制成的成分较复杂的能在两物体的界面相粘接的混合体系。原料来自于天然物质制成的胶黏剂称为天然胶黏剂。天然胶黏剂按天然物质的来源可分为植物胶黏剂、动物胶黏剂和矿物胶黏剂。植物胶黏剂包括树胶类（如桃胶、阿拉伯胶）、树脂类（如松香树脂、达玛树脂等）、天然橡胶类、淀粉类、糊精类、黄原胶、纤维素类、大豆蛋白类、单宁类、木素类及其他碳水化合物制成的胶黏剂。动物胶黏剂包括甲壳素、明胶（包括皮胶、骨胶、鱼明胶等）、酪蛋白胶、血胶、虫胶（紫胶）、仿生胶等制成的胶黏剂，矿物胶黏剂包括硅酸盐、磷酸盐等制成的胶黏剂。天然胶黏剂按其化学结构可分为葡萄糖衍生物、氨基酸衍生物和其他天然树脂等。

天然胶黏剂的特点如下：

- ① 原料易得，可以直接取自于大自然，例如淀粉来自于小麦、玉米、魔芋等植物，单宁来自于植物干、皮、根、叶和果实，明胶取自于动物的皮、骨、腱等；
- ② 价格低廉；
- ③ 生产工艺简单，有时只需要加热就可以使用；
- ④ 使用方便；
- ⑤ 大多为低毒或无毒，对人或牲畜无毒害作用；
- ⑥ 能够降解，不产生公害。

由于上述特点，天然胶黏剂在金属、皮革、木材、纸张、布匹、胶合板等方面的材料粘接上有着极其重要的使用价值。

天然胶黏剂使用的历史十分悠久，我国是胶黏剂应用文明古

国。早在 5000 多年前我们祖先即开始使用黏土、淀粉及松香等天然胶。秦朝已开始采用糯米和石灰砂浆修建举世闻名的万里长城。明朝宋应星著的《天工开物》一书中说古代我国人民用淀粉上浆纺纱织布，上浆的目的是使浆料附着在纤维上赋予织物硬挺、平滑、厚实的手感，并且容易织造。用鱼胶等动物胶制造弓箭^[1,2]。关于动物胶的起源，已很难查明确切年代。有人认为，自人类掌握烹饪技术之后，便从冷却的鱼、肉残汤中发现了动物胶，进而又发现了动物胶的黏性，于是便开始制作和利用动物胶。以此推论，动物胶用作胶黏剂的历史是极为悠久的。我国是四大文明古国之一，成书于西周初期的《诗经》中出现了动物胶。据考证，“胶”字的出现，在我国已有 3000 年左右，那么动物胶的历史就至少有 3000 余年^[3]。此外，还有许多古典名著中有关动物胶的记载。例如：《左传》之“尔雅、释诂”中将《胶》释为“固”，《史记》之“廉颇蔺相如列传”中有“王以名使括，若胶往而鼓瑟耳”一语。汉代的《盐铁论》之“胶车”中写道：“大夫曰，塔，胶车修，逢雨，请与诸生解”。《帝王世纪》之“胶船”中记载：“周昭王南征济于汉，汉江人恶之，以胶船进王，王御船至中流，胶液船解，王及祭公惧没于水中”等等。现在，动物胶作为胶黏剂，它对金属、皮革、木材、纸张、布匹等都有很强的粘接力，可用于胶合板、木材、木器家具、体育用品及乐器等木工粘接；制造胶黏带，密封纸箱、纸盒，粘合金刚砂用以制造砂轮、砂布；雨衣的防雨浆及丝绸、草织品的上光；用于制造铜版纸、蜡光纸、印刷辊、书籍装订等^[4]。

植物胶黏剂的使用也十分广泛^[5]。天然橡胶是植物胶黏剂的一种。远在哥伦布发现美洲以前，中美洲和南美洲的人们就开始了利用天然橡胶制雨斗篷、胶鞋、瓶子和其他用品。1892 年英国取得用天然橡胶的苯溶液制造雨衣的专利权并设厂生产雨衣。随后，天然橡胶用来制造胶管、人造革、轮胎等方面。由于天然橡胶有很好的粘接性能和内聚性能，也广泛用来制备胶黏剂。例如，医用的压敏胶带，塑料胶黏带，瓷砖胶黏剂，簇绒地毯胶黏剂，汽车顶篷用天然橡胶胶黏剂，鞋用天然橡胶胶黏剂等等。

在胶合板的制造方面离不开植物胶黏剂。起初采用的胶合物质是动物蛋白质或淀粉糊，但这两种物质的致命缺点就是耐水性能差，为了寻找耐水性好的物质，到了 19 世纪初期才开始对酪蛋白及血液蛋白的研究，到 1917 年就产生了酪蛋白专利。1928 年由于植物蛋白胶的资源丰富和价格便宜，所以，植物蛋白质在胶黏剂的制备方面得到了广泛应用。到了 1930 年又产生了脲醛树脂，1939 年出现了乙酸乙烯树脂，1941 年出现了三聚氰胺树脂以及近来出现的间苯二酚树脂、聚酯树脂、环氧树脂和合成橡胶等胶黏剂，由于合成高分子化学工业的飞跃发展，胶黏剂也慢慢从天然型的大幅度向合成型方面转移，当今最迅速、最广泛采用的合成树脂是脲醛树脂、酚醛树脂。这两种胶黏剂在人造板生产的总成本中占有相当比重，特别是在发展中国家，由于石油产品价格较高，胶黏剂占成本的比重更大。例如，欧洲人造板中的胶黏剂成本占 18%，智利却占到了 40%。近年来，世界各国对这两种胶黏剂的产品中游离甲醛的长期散发性的问题越来越关注。释放的甲醛不但污染环境，而且危害人民身体健康。人们对脲醛树脂所制板材的甲醛释放机理及其毒性进行了一系列研究，并找到了降低板材制品中甲醛释放量的有效方法，其中最经济的方法就是降低脲醛树脂中的甲醛/尿素摩尔比。在一些国家，刨花板用脲醛树脂的甲醛/尿素摩尔比已经从过去的 1.84 : 1 降到目前的 1.05 : 1。所制刨花板甲醛释放量从大于 150 mg/100 g 降到小于 10 mg/100 g。但是，低摩尔比的脲醛树脂与高摩尔比的脲醛树脂相比，其水溶性、初黏性、贮存稳定性和固化性能都较差，制成板材的耐久性和粘接强度也有所下降，而且在刨花板生产过程中工艺条件苛刻，以致使用的生产厂家不多。人们通过完善合成工艺和补加少量改性剂，如用乙醇进行羟甲基醚化的方法来封闭端基以提高树脂稳定性；采用柠檬酸作固化剂提高固化性能等改善低摩尔比脲醛树脂的综合性能。

随着对脲醛树脂研究的深入进展，人们比较清楚地了解了反应条件与产物结构的关系，新一代的低醛树脂正在不断地涌现出来。例如，采用低温、低 pH 值合成脲醛树脂，反应过程明显缩短，树

脂具有化学改进的骨架结构，固化后耐水性更稳定，释放甲醛量明显减少。最近的研究提出了一种脲醛树脂胶黏剂的设计原则：

① 脲醛树脂最终摩尔比应取 $(1.40 \sim 1.20) : 1$ ，这样可以使制成的板材具有足够的粘接强度；

② 为了使人造板甲醛释放量达 $10 \text{ mg}/100 \text{ g}$ 以下，树脂中的游离尿素应在 10% 以下；

③ 在脲醛树脂的分子中引入 10% 左右的尿素的环状衍生物，如三嗪环等，提高脲醛树脂的耐水性和水溶性。

此外，用亚硫酸制浆废液（SSL）或木素磺酸铵（ $\text{NH}_4\text{-SSL}$ ）代替部分脲醛树脂或酚醛树脂，可以显著降低甲醛释放量^[6]。虽然采取了各种方法降低人造板中甲醛的释放量，但是，并没有从根本上解决问题。现在世界上很多国家限制脲醛、酚醛树脂的使用。在此情况下，人们对天然胶黏剂的应用又产生浓厚的兴趣。广泛开展天然胶黏剂的改性研究，克服天然胶黏剂的不足，提高使用价值，又成为胶黏剂研究领域的新的热点，这也是客观世界发展的必然规律。

目前，可用作板材胶黏剂而又有价值的再生资源主要有含酚的原料，如木素、单宁以及碳水化合物等。木素是与纤维素及半纤维素在一起形成植物骨架的主要成分，是化学制浆需要除去的和造纸工业废液（spent liquor）中的主要成分。造纸制浆的工艺主要有硫酸盐法和亚硫酸盐法，由其产生的工业木素分别为硫酸盐木素（kraft-Lignin）和木素磺酸盐（linosulfonates 或 spent sulfite liquor），前者多在厂内进行回收，但大量小厂由于无回收设备而未能加以利用。木素磺酸盐除少量被利用外，其余均流入江河，造成严重污染。因此，增加工业木素利用是多年来各国关注的问题。发展木素利用，不但变废为宝，更是根本解决造纸业对环境污染的可行办法。在诸多木素利用项目中，木材胶黏剂的利用潜力最大。综观国内外利用木素制备木材胶黏剂的研究工作，大致可以归纳为以下几种途径。

① 直接利用亚硫酸盐制浆液（SSL）或木素磺酸盐制胶 这

方面具有代表性的工艺是 Podersen 等人提出的。该工艺将 SSL 的 pH 值用柠檬酸调节到 3，然后与刨花混合，并在 185℃ 条件下热压 30min，使木素交联，所得的刨花板各种性能均好。这种工艺虽然没有实际应用的意义，但它说明了直接利用 SSL 作为刨花板胶黏剂的可能性。

② 用超滤法等非化学方法处理以分出分子量最适合于作胶黏剂的部分加以利用 超滤法被认为是控制木素性能均一化的有效方法。例如， $\text{NH}_4\text{-SSL}$ 经过超滤法后利用其相对分子质量小于 1000 的部分（其中含有约 50% 的还原糖），糖类物质在高温下也能起到粘合作用，并可缩短热压时间，所制华夫板性能优良。超滤后，黏度也大大下降，因而可以提高液状胶的固含量。另外，当 SSL 或碱木素和酚醛树脂混合使用时，应用超滤法分出高分子量（相对分子质量大于 5000）的木素作胶黏剂，结果反而较佳。可见木素利用的条件变化颇多，如何有效控制变化的因素颇为重要。

③ 使用时加入交联剂或过氧化物以促进木素胶的交联固化 鉴于木素交联缩合反应的活性较低，不少人研究使用各种交联剂来促进木素胶黏剂的交联固化，如环氧化合物、异氰酸酯、多元醇、聚丙烯酰胺、醛类、聚氨酯、胺类、蛋白质、三聚氰酰胺、联氨、氧化偶合、酶等。尤其是氧化偶合法，因属于游离基再结合，活化能很低，需要加酸或高温才能固化。该反应一旦引发即强烈放热，压制刨花板时，不加外热即可使整个板迅速均匀达到较高温度，从而可在与脲醛树脂相似的较低温度、较短热压时间下压制刨花板。

④ 对木素进行化学改性以提高反应活性 常用的改性方法利用木素的羟甲基反应活性，如木素的去甲基化反应和木素-苯酚缩合反应。此外还有木素的羧甲基化反应、氧化反应、硝化反应等。采用溶剂分解木素、蒸汽爆破木素也可制得性能优良的胶黏剂。在木素磺酸盐中，铵离子活性最大，钙离子最低，而且将铵离子木素与脲醛树脂混合使用，能降低人造板的甲醛释放量。加入多价金属盐，如硫酸铝、三氯化铝等可以提高耐水性能。

⑤ 木素与苯酚甲醛共缩聚或与酚醛树脂混合制胶黏剂 酚醛树

脂是制造室外级人造板最理想的胶黏剂。在木素胶黏剂达到全部取代酚醛树脂的功能前，采用二者共聚或混合制胶可以降低酚醛胶的成本、甲醛的释放量，并使木素胶黏剂较好地交联固化是顺理成章的事。近年来，这方面的研究遍及各种木素和多种酚醛树脂。因此，木素基酚醛树脂制胶工艺是利用木素制胶黏剂的方法中最引人注目的。通常，在一定条件下木素既可以先与苯酚缩合成苯酚木素，再与甲醛缩合成木素-苯酚-甲醛树脂；也可先与甲醛反应使木素羟甲基化，然后与酚醛共聚成羟甲基化木素苯酚醛共聚树脂。基于混合原理，应选择性能最合适的酚醛树脂与木素匹配。在众多酚醛树脂中，酸催化的线性酚醛树脂合成容易，与钠基 SSL 混合可以明显缩短木素胶的固化时间。但是，与木素混合制胶，仍以采用碱催化的甲阶酚醛树脂为多。因为在结构上，后者与木素的化学亲和性能较佳，尤其是反应初期的甲阶酚醛树脂，含有大量的羟甲基，与木素交联共聚反应活性更佳。从木素与酚醛树脂共聚交联反应特性来看，分子量较大的木素分子交联程度较高，只需加入较少的酚醛树脂就可以生成不溶的共聚物。近年来，改性后的木素，如羟甲基化的硫酸盐木素与酚醛树脂缩聚或混合使用的方法应用较广。这种方法所制得的胶可以采用酚醛树脂制板的同样条件，用胶方式可以是经喷雾干燥的粉状胶，也可用多种 pH 值和不同黏度的液状胶。

⑥ 木素与尿素甲醛共缩聚或与脲醛树脂混合制胶黏剂 由于脲醛树脂与木素化学结构差异较大，这方面的研究不如木素基酚醛胶。通常可以采用木素先与甲醛缩合，然后再与尿素反应的工艺来制备木素基脲醛胶，但更多的是采用混合工艺。一般来说，SSL 可以代替 10%~30% 的脲醛胶，少量 SSL 可以改进脲醛刨花板的冷黏性，这已在欧洲一些刨花板厂得到实际应用。多种不同的 SSL，如铵离子、钙离子、镁离子 SSL 均可代替部分脲醛树脂，板的强度与纯脲醛板相似，但甲醛释放量大大下降。同样存在脲醛树脂与 SSL 相容性问题。当采用高羟甲基含量的脲醛树脂和含有一定量铵离子的 SSL 相混配时，二者的混溶性提高，能取代 33% 脲醛树脂，压制刨花板的性能基本达到脲醛胶的指标，且耐水性有所

加强。

此外，还可采用氢化裂解的方法，使木素转变成单核酚作为合成树脂的初始原料加以利用。迄今为止，尽管利用工业木素作木材胶黏剂的研究工作做了不少，但由于木素自身的缺点（成分复杂多变、固化较慢等），应用习惯及生产成本等原因，尚未进入实际生产使用阶段。随着对木素性质研究的深入，利用技术的改进，石油和天然气资源日渐短缺而价格上涨，利用工业木素作木材胶黏剂会越来越引起人们的注目。

单宁基胶黏剂原料只能用凝缩类单宁。凝缩类的栲胶约占栲胶总产量的 90%，主要为黑荆树皮、坚木、云杉及落叶松树皮抽提物，主要成分由黄烷醇单元及其缩合物组成。不同原料、不同的抽提工艺所得抽提物的成分是不同的，对甲醛的反应活性也有所不同，其中以黑荆树栲胶为最好，单宁含量在 16%~80%，其余为糖类及树胶。南非黑荆树资源丰富，20 世纪 70 年代 Saayman 研究成功黑荆树单宁胶用于胶合板及层积木等的胶黏剂，并开始工业化生产，出口国外。Pizzi 等研制成刨花板、胶合板用的黑荆树单宁胶，脲醛树脂增强的单宁胶以及木材粘接用“蜜月”快速固化胶。室外级刨花板是黑荆树单宁胶黏剂最早的应用领域，南非的全部室外级刨花板都用黑荆树单宁胶生产。但由于脲醛胶的价格较低，故至今还不大用黑荆树单宁胶制造室内级刨花板。二价金属离子对黑荆树单宁与甲醛的反应有促进作用，可以使刨花板在较短时间内固化完全并提高强度。而且，在黑荆树单宁胶黏剂中使用像醋酸锌这样的金属离子催化剂可以在较低热压温度下不延长热压时间而得到高质量的刨花板，并可能降低树脂固体含量。此外，加入适量的 MDI，可以与黑荆树单宁中存在的聚黄烷、糖类和树胶的酚羟基、醇羟基交联，并提高单宁与甲醛的交联程度，从而制得高质量的室外级刨花板。在制造室外级胶合板用单宁胶黏剂时，胶黏剂过早凝胶并随即失去流动性是 pH 值高于 6 时黑荆树单宁胶遇到的最大难题。而用 pH=4.5~5.2 的脲醛树脂作增强剂可以大大克服这些困难，加入少量丙烯酸乳液，可以不改变黏度而改善单宁胶的流动性

和涂布性能。利用氧化偶合反应，可以改进单宁基胶黏剂的耐水性能和固化性能。在其他树种方面，以美国南方松树皮抽提物与间苯二酚或苯酚-间苯二酚-甲醛树脂混合，可取代 60% 的苯酚-间苯二酚-甲醛树脂用于冷固性木工胶。新西兰每年处理 4 万~6 万吨辐射松树皮抽提物用作胶合板及刨花板胶黏剂，日本则致力于利用落叶松树皮抽提物与甲醛反应作为木材胶黏剂。

利用再生资源可获得的碳水化合物制备天然碳水化合物胶黏剂有树胶、多糖、低聚糖和单糖。其中，由木质的植物可得到纤维素和半纤维素；由各种植物和微生物可得到淀粉和树胶，由动物资源可得到甲壳素，由碳水化合物选择性降解可得到低聚糖和单糖（包括戊糖和己糖）。上述各种物质可以通过化学或生物学的方法转化成各种化学中间体（衍生物或降解产物）而用作胶黏剂的原料。

碳水化合物用作木材胶黏剂的主要途径是对合成树脂的改性以代替部分合成树脂，降低成本。目前研究较多的是用碳水化合物改性酚醛树脂胶黏剂体系，其典型的工艺为两步反应：①在酸性条件下，碳水化合物（通常是淀粉或葡萄糖）与苯酚、尿素在 130~150℃ 下反应；②将第一步反应混合物中和至碱性，加入甲醛和苯酚进一步反应制得改性酚醛树脂。用蔗糖（非还原糖）可以取代 50% 的苯酚制备改性酚醛树脂，所压制的胶合板的干、湿强度均比未改性酚醛树脂的要高。这可能是蔗糖含有羟甲基，与酚醛树脂的中间体羟甲基酚具有相似的结构，从而可以使反应进入酚醛树脂网络的缘故。研究表明，采用还原糖（如葡萄糖和木糖，在 C₁ 上均含有一个醛基）改性碱催化的酚醛树脂，所压制的胶合板具有一定的干强度而无湿强度。这是由于合成改性树脂时，体系的 pH 值从 11 降到 3，而还原糖在碱性条件下会迅速降解成糖酸，但蔗糖则不会。可以通过将还原糖转化成糖苷（如将木糖转化成甲基木糖苷），或将还原糖转化成相应的糖醇（如将木糖转化成木醇）的方法来克服上述缺点。于是，还原糖衍生物的羟基可以与酚醛树脂中的羟甲基通过醚链联结，从而使之混入酚醛树脂中。这种在中性条件下合成与固化的改性树脂，颜色非常浅，可取代 30%~50% 的纯酚醛

树脂，用于胶合板和刨花板而得到较满意的干、湿强度和木破率。将间苯二酚接枝到葡萄糖上改性酚醛树脂，制成一种快固的碳水化合物-苯酚基胶黏剂，适用于高含水率单板的粘接和用作冷压板的胶黏剂。利用碳水化合物取代部分苯酚也可制备改性酚醛树脂。此外，也可以直接将碳水化合物转化成木材胶黏剂，如将淀粉或己糖在酸催化作用下与木材中的木素反应，并在粘接界面进行自聚形成粘接。另一种简单的方法是用甲基葡萄糖苷作为酚醛树脂的改性剂，直接与树脂混合，可取代 15% 以上的酚醛树脂用作胶合板胶黏剂。

此外，甲壳质与二硫化碳得到一种黏稠褐色液体，可用作胶合板胶黏剂，利用乳化剂可制得一种新型的水溶性、贮存稳定、无甲醛的热固性木材胶黏剂；利用半纤维含量较高的玉米壳粉，可制得胶合板用耐水胶黏剂。

纤维素的研究对胶黏剂的发展起到了重要的作用。羧甲基纤维素（简称 CMC）是纤维素醚的一种，分子式为 $(C_6H_9O_4OCH_2COOH)_n$ ，由纤维素在氢氧化钠溶液中与氯乙酸作用，羟基取代氯甲基上的氯所得的产物，为白色粉末，具有很强的吸湿性，能溶于水而生成黏稠状液体，对热和光十分稳定。

羧甲基纤维素胶俗称化学浆糊，由羧甲基纤维素与适量的水调制而成。其透明度好，固化迅速，有良好的高低温性能，可直接加热，趁热粘接，也可室温粘接。羧甲基纤维素胶主要用作药片粉料、纸张、织物经纱的上浆，陶瓷制品的原料粉料、建筑材料、粘贴标签等的胶接。

淀粉胶以淀粉为基体。淀粉的主要来源为植物的块根和种子，其分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，为白色、无嗅、无味的粉状或粒状固体。

淀粉本身不溶于水，当淀粉悬浮于水中，随着加热温度的升高而膨胀，然后即破裂而糊化。含有淀粉的水溶液，在加热初期仅产生浑浊，只有达到糊化温度，才会变成黏稠的半透明液体的淀粉糊。淀粉糊的黏度随温度升高而变小，在冷却情况下硬度和凝胶强

度随之增大。另外，淀粉糊的黏度还受到浓度的影响，随浓度的增大也相应增加。

淀粉胶的制法有加热法、碱熟法、淀粉酶法和冷制法等多种，其中以加热法和碱熟法为主。加热法是将淀粉加入水中后，搅拌均匀，然后边加热边搅拌至 90°C 左右，再保持 $10\sim 15\text{ min}$ 即可，淀粉与水的比例通常在 $(10\sim 15):(85\sim 90)$ 。碱熟法是将 $10\%\sim 15\%$ 的淀粉水混合物，在搅拌下逐渐加入 $5\sim 10$ 份 10% 的氢氧化钠溶液，在室温下即可糊化制得淀粉胶。

为改善淀粉胶的性能，在实际制备时，可按不同要求，加入各种不同的添加剂，加硼砂作交联剂使用，提高粘接强度和耐水性；表面活性剂脂肪酸钠盐能提高浸润性；邻苯二甲酸二丁酯等作增塑剂，提高膜的韧性；尿素作稀释剂降低黏度；乙醇、乙醚、有机硅作消泡剂使用，消除泡沫；苯酚、硼酸作防腐剂使用，提高抗霉性。

为了进一步提高淀粉胶的性能，可利用淀粉分子中 2、3、6 位上的三个羟基具有较大化学反应活性的特点，用不同的化学基团进行取代，只要淀粉分子中有低程度的取代，淀粉胶的性能就能有较大的提高。不仅使淀粉胶能保持原有的粘接强度，而且能增加胶液的稳定性，提高使用价值。主要的改性淀粉胶有以下几种。

① 氧化淀粉胶 氧化淀粉胶又称氯化淀粉胶，是由淀粉用次氯酸盐处理生成淀粉衍生物，再将其作为基体制得的淀粉胶。按处理方法的不同可得到不同的衍生物。

② 淀粉乙酸酯胶 将淀粉与醋酸在酸性介质中加热反应，得到淀粉醋酸酯，再将其作为基体制得淀粉醋酸酯胶，其具有快速固化及单组分的特点。

③ 羧基淀粉胶 将淀粉在碱性介质中用环氧氯丙烷作交联剂制得的接枝聚合物，又称羧基淀粉，再将其作为基体制得的淀粉胶，其具有较高的粘接强度。

④ 耐水淀粉胶 将淀粉分子中的亲水性基团与 N -羟甲基丙烯酰胺或聚乙烯亚胺反应，生成部分交联结构而制得的具有较好耐水

性的淀粉胶。另外，如与丙烯酸化合物进行接枝反应，还能提高胶液的稳定性。

糊精是淀粉的不完全水解物，分子式为 $(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$ ，是黄色或白色无定形粉末，能溶解于冷水而形成黏稠的具有较高粘接强度的液体。糊精可由淀粉经酸或加热高温处理制得，也可经淀粉酶的作用生成不完全水解产物。目前主要采用直接煅烧法和加酸煅烧法。

(1) 直接煅烧法

这是一种先将淀粉进行干燥，然后在 $190 \sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热煅烧而得的方法。制得的糊精稍带褐色。

(2) 加酸煅烧法

这是一种用酸促进淀粉分解的方法。先将淀粉进行干燥，然后加入硝酸和硫酸（100 kg 淀粉加入 200 ml 浓硝酸和 300 ml 浓硫酸，预先用 100 L 水稀释浓酸），混合均匀后在 $110 \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热煅烧而得。

糊精胶在制备时，通常要加入一些添加剂以改善性能。例如，加入碱性无机盐（如硼砂等）提高初始粘接强度，加入酸性盐（如亚硫酸钠等）去除臭味，加入有机酸盐（如酒石酸钠及酪酸钠等）增加韧性；加入有机酸（如酒石酸、草酸、酪酸等）提高粘接强度。

将糊精作为基体制成的糊精胶，比淀粉胶具有更高的粘接强度、更好的耐水性及更简便的操作工艺，通常用于室温快速粘接。

糊精胶主要用于木材、纸张、皮革、织物等材料的粘接，也可用作织物及纸张的上浆剂、药物的成型以及用于油墨的配制等。

豆胶是以大豆为原料制得的属植物性的蛋白胶。将大豆粉以溶剂萃取，脱去油脂，以碱液溶解得到粗蛋白，再精制成蛋白。将精制蛋白与水调制配成一定浓度的胶液即为豆胶。

目前，用于提取大豆蛋白的原料多为粉丝、豆腐等豆制品的下脚，由于这些下脚都含有较多的水分，易被霉菌腐蚀，因此可采取直接将下脚料干燥，或在提取出大豆蛋白后干燥的方法。

在大豆蛋白的制备中，碱溶解氢氧化钙的用量对胶液性能有明显影响。用量过少或过多都不能得到良好的粘接效果。

在一般情况下，将大豆蛋白与水一起配制成胶液后即可使用，但为了调节黏度及延长胶液的使用时间，可加入适量的氯化钠、氯化铜、海藻酸钠、硅酸钠、果胶及其他添加剂。豆胶为非耐水性胶黏剂，固化后的胶层不能受潮或浸水。为提高耐水性，可在胶液中加入少量（通常为3%左右）的十二烷基苯醚磺酸钠。另外，也可加入硫脲、磷酸钾、铜盐、低分子环氧树脂、二羟甲基脲、六次甲基四胺等，均能取得较好的效果。

豆胶主要用作生产胶合板和刨花板的胶黏剂。但耐水性较差，因此使用中受到一定的限制。近年来已较少单独使用，而主要作为脲醛树脂胶及酚醛树脂的添加剂。

阿拉伯树胶系由阿拉伯、非洲及澳大利亚等地生长的胶树所得树胶的总称，呈白色至深红色的硬脆固体，密度 $1.3 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ ，溶解于甘油及水，不溶于有机溶剂。它是由阿拉伯胶素酸（分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_9$ ）的钾、钙、镁盐等转变为半乳糖和葡萄糖酸而形成的长链状聚合物。

阿拉伯树胶的水溶液干燥后能形成坚固的薄膜，但脆性较大。为了改善脆性，提高韧性，可加入适量的乙二醇、丙三醇、聚乙二醇等作为增塑剂，但会影响胶液的干燥速度。

阿拉伯树胶作为胶黏剂，可单独与水配制，也可加入增塑剂、淀粉、黄蓍树胶、百里酚等一起配制。配制时一般无需加热，只要在室温下搅拌至均匀透明即可。

阿拉伯树胶主要用于光学镜片、食品包装等的粘接，可用作邮票、商标标贴的上胶材料，潜性固化胶黏剂微胶囊的外膜材料，也可用作药物的赋形剂等。

松香胶是以松香为基体制成的胶黏剂。松香由松树分泌的松香树脂（又称生松香或松脂）经蒸馏去除松节油后而得，为透明的、浅黄色至深棕色的玻璃状脆性物质，有特殊气味。不溶于水，能溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、二硫化碳、松节油、油类和碱溶液。主

要成分为松香酸和松脂酸酐等不饱和化合物，通常含松香酸80%~90%，具有较大的活性。其性状根据色泽、酸度、软化点、透明度而异。通常情况下，色泽越浅，性能越好；松香酸含量越大，酸度越大，软化点越高。松香胶可直接用有机溶剂溶解松香而得；也可通过碱化后制成水溶性胶。

(1) 溶剂型松香胶

它由松香与溶剂直接配制而成，能够溶解松香的溶剂均可使用，并可根据溶剂的品种和固含量适当进行调节。例如，用作粘接金属箔包装纸的松香剂，可采用低沸点的溶剂（如乙醚、丙酮、苯等）；用作制备粘蝇纸等的松香胶，可采用高沸点的溶剂（如蓖麻油等）。配制时，一般在加热下搅拌均匀即可。

(2) 水溶性松香胶

它由碱液将松香碱化后制得。碱化的方法，有在碱液中直接加入松香，在熔融的松香中加入碱液，以及在碱过量的情况下加入乳化剂等多种。水溶性松香胶具有更高的粘接强度，而且成本低廉。

酪蛋白是由牛奶沉淀而得的脱脂乳蛋白质。干酪蛋白胶用前只需与水简单混合，酪蛋白胶在室温下使用，通过渗入木质被粘物的水分散失，以及蛋白质与可溶性钙盐发生某些化学变化而使胶硬化。其用途是用作包装玻璃瓶与纸标签粘贴的胶黏剂。在木器加工中，用于室内大型木结构件的层压，也用作一般的室内木器加工，包括家具。虽然酪蛋白胶比水基型的胶黏剂耐温度和湿气变化，但也不能在户外使用。酪蛋白胶耐干热可达70℃，但在潮湿条件下粘接强度降低，并易于发生生物破坏，加入氯代苯酚可减小破坏趋势。酪蛋白胶常与胶乳和二醛淀粉等配合，以改善其耐久性。酪蛋白胶一般耐有机溶剂性能良好。

骨胶和皮胶通常指从哺乳动物骨胶原（皮、骨、腱的基本成分）制得的胶^[7]，又称明胶。骨胶是用动物的骨熬制的，皮胶是以制革废物熬制的。明胶具有许多优良的物理、化学性质，在许多学科如生物学、光学、医药学和工业技术领域如感光材料、食品工业、医药工业、印刷和胶黏剂工业等方面有着广泛的用途。食品工

业中可用来制软糖和食品添加剂，作冰激凌的稳定剂，火腿、香肠的胶黏剂，是一种难得的食品原料，且用量很大。明胶具有极佳的粘合性能，一直在家具行业、皮革制品、胶纸带、纸盒、砂布、砂纸、火柴等行业中传统地使用着。近来研究发现，通过改性可以使明胶胶黏剂获得许多特殊性能，如明胶和间苯二酚、甲醛进行反应，可以制作成一种良好的外科手术胶黏剂；明胶与乙烯基吡咯烷酮反应，也可以制成一种医用的固体胶黏剂。明胶与甲基纤维素、聚乙烯醇、石英作用可以生产出粘合房屋建筑材料的胶黏剂；明胶与酚醛树脂可以制成粘合玻璃纤维品的胶黏剂，这种胶黏剂能大大地改善玻璃纤维品的挠曲性能及延展性能；明胶环氧树脂改性可以提高抗水性及黏度，是层压板的理想的胶黏剂用胶；用三氯乙酸钠或钾处理可以制出中性、稳定的胶黏剂；明胶在智能胶黏剂的配制方面也有很大作用，含有极性链段和非极性链段的微相分离的高分子材料的界面具有刺激响应性，当其和非极性基材相接触时，分子链中的非极性链段便会产生刺激响应而起粘合作用；当其接触极性基材时，则极性链段便会产生刺激响应而起粘合作用，智能胶黏剂就是利用这一原理而制成的，这种胶黏剂可用于非极性材料的粘合，也可用于极性材料的粘合，还可以同时用于粘合极性和非极性材料，这种胶黏剂的开发成功将对未来的方方面面产生重大的影响^[8]。

鱼胶是脱盐鱼皮（常为鳕鱼）的副产物，具有动物皮胶和腱胶的类似性质，在木器加工中取代了大部分的动物胶。鱼胶是最早的家用胶。由于鱼胶是液体，比需要加热锅的动物胶有其优点，因此，最初有很多工业用途。鱼胶已用了很多年，即使如今有了很多合成胶黏剂，仍还有需要鱼胶特殊性能的用处。

鱼胶宜以室温不凝胶的冷固液体形式使用，为使鱼胶易于渗入、可涂布或罩光被粘物（例如纸、皮革和织物），可加入像乙醇、丙酮、二甲基甲酰胺溶剂。鱼胶可反复暴露于冷冻和低温环境而无害影响。鱼胶的干膜可用冷水溶解，其胶液的初黏性能很好。干胶膜暴露于甲醛气体中，使鱼胶凝胶成分不溶解，从而可改善耐水

性。鱼胶适宜于粘接玻璃、陶瓷、金属、木材、软木、纸张和皮革。鱼胶的主要用途是以鱼胶/明胶制备胶带，用于粘贴文具用品。胶乳、糊精和聚醋酸乙烯有时可用鱼胶来改善湿黏性。高纯鱼胶是重要的光亮剂，使用温度范围 $-1\sim 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

虫胶（又称紫胶）是由昆虫而得的热塑性树脂，配成乙醇溶液或热塑性腻子使用，具有良好的电绝缘性，但有脆性（除非与其他材料合用）。虫胶耐水、耐油，粘接强度中等，用于粘接多孔材料、金属、陶瓷、软木和云母。虫胶也用作金属与云母粘接的底胶、绝缘密封蜡，以及热熔胶的组分。虫胶是 Khorinsky 胶泥的基本成分。由于虫胶价格高，应用逐渐减少。

虫胶可用作粘接云母片生产云母板的醇酸树脂的代用品，压制用于电动机、发动机和变压器绝缘的模制塑胶件。用作电动机绝缘子和发动机线圈槽的云母带，就是以虫胶或硅橡胶粘接云母片与玻璃布和薄纸制造的。

贻贝的足丝能牢固地粘接在任何物体的表面，高速海流的冲击，潮汐，表面干湿交替及高盐度、温度的波动都对贻贝的粘接没有影响，是目前发现的所有胶黏剂中粘接强度最大的天然胶黏剂。贻贝的足丝也是蛋白质组成的，为什么具有如此强的粘接强度？人们对海洋生物胶黏剂组成、结构、黏附机理和其化学本质知之甚少。如果将这些问题搞清楚了，一方面可以解决海洋水下设施的防污以及防污表面不再依赖毒素释放的问题，另一方面也可以实行人工合成的方法制备胶黏剂——仿生胶黏剂，解决很多难粘材料的粘接。还可用于人造纤维透水气膜、骨头修复、神经和血管以及人造皮肤等医学领域。基于许多海洋生物体能产生胶黏剂且在水下黏附，黏附能力很强的特点，引起了防污损生物工作者和从事胶黏剂研究的科技人员极大的注意和巨大的兴趣，掀起了对海洋生物胶黏剂的组成、结构、黏附机理的探索和研制仿生胶黏剂的高潮，也成为海洋国家中必不可少的研究课题^[9~11]。

矿物胶黏剂具有不燃烧、耐高温、耐久性好，且原料资源丰富、经济，不污染环境，制造及施工方便等优点，广泛应用于玻

璃、陶瓷、纸制品、包装材料、建筑材料、金属、非金属等多种材质的粘接上，可用于粘接刀具、量具、仪器仪表、精密工具、夹具及管路、元件密封和补漏等。而且它们粘接的许多优异性能是有机胶黏剂所无法实现的。因此，矿物胶黏剂的发展正日益受到人们的重视^[12]。

天然胶黏剂的粘接理论与其他胶黏剂一样，也是一个复杂的物理、化学的粘接过程，粘接力的产生不仅取决于胶黏剂原料的本身，而且与被粘物表面的结构、状态和粘接的工艺条件有着密切的关系。一般认为粘接力的产生有如下几个方面。

(1) 机械作用力

机械理论认为，机械作用力使胶黏剂渗入被粘物表面的空隙内，并排除其界面上吸附的空气，固化后在界面区产生粘接作用。如在粘接多孔的泡沫塑料时，机械作用力是重要因素。胶黏剂粘接表面打磨了的致密材料的效果比粘接表面光滑的致密材料的效果好，这是因为：①机械镶嵌，类似钉子与木材的接合或树根植入泥土的作用，胶黏剂向两被粘物渗透，固化后通过自身的强度将被粘物结合在一起；②形成清洁表面，有利于胶黏剂向被粘物表面渗入；③生成反应性表面；④表面积增加。由于打磨使表面变得比较粗糙，可以认为表面层物理和化学性质发生了改变，从而提高了粘接强度。

(2) 化学键力

任何两种被粘物质的分子或原子相互接触时，由于化学键力的作用使两分子产生吸附作用，通过吸附作用使被粘的两种物质结合在一起。化学键包括离子键、共价键、金属键三种不同形式。离子键力是带正、负电荷的离子相互之间的接触产生的作用力；共价键力是由成键的原子之间共享电子对的结果；金属键是金属离子之间由于电子的自由运动而产生的作用力。在某些情况下，带有化学活性基团的胶黏剂分子与带有活性基团的被粘物的分子之间也能出现价键的结合。当然，胶黏剂与被粘物接触时，首先在被粘物表面润湿，要使胶黏剂润湿固体表面，胶黏剂的表面张力应小于固体的临

界表面张力，胶黏剂浸入固体表面的凹陷与空隙就形成良好润湿。如果胶黏剂在表面的凹处被架空，便减少了胶黏剂与被粘物的实际接触面积，被粘物间的化学键力不能产生，从而降低了被粘物间的粘接强度。

(3) 分子间的作用力

分子间的作用力包括范德瓦耳斯力和氢键力，范德瓦耳斯力又包括诱导力、色散力。诱导力是指非极性的分子在极性分子或外界电场的影响下产生的偶极之间的作用力，诱导力与极性分子偶极矩的平方成正比，与两分子间的距离的六次方成反比。两被粘物分子间的距离越近，这种作用力就越大。色散力是分子内电子对原子核的瞬间不对称状态产生的作用力。因为电子不断运动，正负电荷中心的瞬间不对称的运动状态总是存在，所以色散力也总是存在。色散力与分子间距离的六次方成反比。低分子物质的色散力较弱，但是色散作用具有加和性，所以高分子物质的色散力很大。据研究，非极性高分子物质中的色散力占全部分子作用力的 80%~100%。范德瓦耳斯力的特点是随着分子间距离的增加而急剧下降，在天然胶黏剂的应用过程中，使用机械加压，就有缩小被粘物间距离的作用。

氢键力的产生是氢原子与电负性大的原子作用的结果。氢键力的大小与原子的电负性的大小有关，电负性越大，氢键力也越大；也与原子的半径有关，原子的半径越小，邻近氢原子的概率越多，形成氢键的概率越大，氢键力也就越大。只要被粘物间、胶黏剂与被粘物间有能形成氢键的原子存在，则都有可能形成氢键力。

(4) 静电作用力

当金属与非金属材料密切相粘时，金属失去电子，非金属得到电子，所以电子从金属表面向非金属方向移动，使界面两侧产生接触电势，并形成双电层，产生静电引力。当胶黏剂从被粘物上剥离时有明显的电荷存在，就是对该理论有力的证实。

以上四种作用力构成了胶黏剂与被粘物间的粘接强度。在天然胶黏剂的配方设计中要充分考虑这些力的形成来选择适宜的原料组

成。当然，影响胶黏剂粘接强度的因素还有：①胶黏剂本身的流动性的问题，胶黏剂易流动增加了分子接触的机会，有利于提高分子间的作用力；②胶黏剂与被粘物之间形成湿润状态，是胶黏剂具有良好粘接性能的先决条件；③增加被粘物表面的粗糙程度，提高机械作用力；④在粘接界面区中，尽量避免胶黏剂本身体积收缩对粘接力产生的破坏。

天然胶黏剂自身也有一些不足，其主要缺点是粘接强度不够理想，且大都不耐水，部分品种不耐霉菌腐蚀。近年来人们正致力于研究对天然胶黏剂进行化学改性，以进一步提高性能。随着国民经济的持续、稳定增长，我国对天然胶黏剂的需求逐年增长。新中国成立后 1958 年开始发展胶黏剂工业，经过 40 多年努力，目前胶黏剂企业已达千家，品种牌号 3000 多种，1993 年全国胶黏剂产量为 84 万吨，1998 年为 206.7 万吨，2000 年约 300 万吨，2005 年预计 521.4 万吨，2010 年预计可达到 700 万吨以上。天然胶黏剂是木材、造纸、纺织、印染、医药、建筑、皮革、冶金、包装等必需的原材料。特别是建筑行业的兴旺发达，各种板材的大量应用，促进了天然胶黏剂的发展。在强调绿色环保的今天，天然胶黏剂能降解、原料能再生的优势是合成胶黏剂无法比拟和替代的。绿色环保将是胶黏剂产品的发展方向，今后会有更多优质、无毒、低耗、节能的环保型天然胶黏剂的产品，满足市场需要。

参 考 文 献

- 1 黎明. 古代纺织与粘合剂. 粘接, 2002, 24 (1): 49
- 2 黎明. 古代纺织与粘合剂. 粘接, 2002, 24 (2): 48
- 3 管爱国. 动物胶简史. 明胶科学与技术, 1995, 15 (2): 97~100
- 4 蔡武峰. 动物胶黏剂. 粘接, 1991, 12 (3): 14~16
- 5 徐濂泉. 开展天然系胶黏剂的研究. 福建林业科技, 1991 (1): 33~38
- 6 余钢. 木材工业用胶黏剂发展前景. 世界林业研究, 1994: 44~51
- 7 王师俊. 明胶拾零. 明胶科学与技术, 2001, 21 (2): 100~101
- 8 刘俊来, 黄明智, 缪进康. 明胶的接枝共聚反应及其产物的应用. 明胶科学与技术, 1996, 16 (1): 1~17

- 9 田军, 王萧, 徐绵芬等. 海洋天然粘合剂. 化学与粘合, 1996, (3): 167~171
- 10 李一彤译. 海洋生物粘接的化学原理. 粘接, 2002, 23 (1): 32~35
- 11 宋永香, 王志政. 海洋生物及其粘附机理——微生物、小型海藻、巨型海藻、贻贝. 中国粘合剂, 2002, 11 (4): 48~52
- 12 矫彩山, 王正平, 张伟君. 很有发展前途的无机粘合剂. 化学与粘合, 1999, (4): 202~203

第 2 章 天然橡胶胶黏剂

2.1 概述^[1,2]

天然橡胶 (natural rubber) 远在哥伦布发现美洲 (1492 年) 以前, 中美洲和南美洲的当地居民即已开始了利用。最早到美洲的欧洲探险家, 看到当地居民用实心胶球玩投石环的游戏, 也有用胶制成的鞋子、瓶子和其他用品。他们发现这些胶球和胶鞋等, 是从某些树木的树皮割取得的胶乳经干燥处理而制成的。这些树在墨西哥和中美洲称为 “ulli” 或 “ule”, 在南美洲称为 “hhévé” 或 “Cau-uchu”, 意思是 “流泪的树”。它们的学名为巴西橡胶树 (*Hevea brasiliensis*)。天然橡胶树属多年生热带植物, 大约有 10 来种产胶树。胶树适合于年均气温在 26~32 ℃ 之间, 年均降雨量 2000mm 以上的高温多雨的热带地区栽培。

西班牙人曾试用过从巴西橡胶树割出来的胶乳 (latex) 制防雨斗篷, 但是橡胶一经日晒就变软和发黏。他们未进行深入研究, 仅仅搜集一些当地的橡胶制品带回欧洲作为纪念品。因此, 他们虽然最早接触橡胶, 却未能认识到橡胶的真正价值。直到 1736 年, 法国科学院派往南美洲测定子午线的 C. H. Condamine, 从秘鲁运回几卷橡胶, 并报道了有关橡胶树的产地、采集胶乳的方法和橡胶在当地利用情况的传闻资料。1747 年法国工程师 C. F. Fresneau 在圭亚那的森林中发现了几种橡胶树并致信给 C. H. Condamine, 信中除了详述有关橡胶树的情况外, 并指出橡胶的可能用途。这封信于 1751 年在法国科学院宣读, 使欧洲人开始认识天然橡胶, 并进一步研究它的利用价值。

1791 年英国的 S. Peal 取得了用松节油的橡胶溶液制造防水材料的专利权。6 年后 H. Johnson 取得用等量的松节油和酒精制

造橡胶防雨布的专利权。1823 年英国的 C. Macintosh 取得用橡胶的苯溶液制造雨衣的专利权，并设厂生产雨衣。在这时期中还有许多人研究橡胶的用途，如制造胶管、人造革和胶鞋等。但是这些产品凡遇到气温高和经太阳曝晒后就变软和发黏，在气温低时就变硬和脆裂，制品不能经久耐用。因此它长期未被推广应用，当时全世界每年的耗胶量最多为 300 t。美国人固特异 (C. Goodyear) 于 1839 年发现了橡胶硫化，从而使橡胶可以不但不易变软和发黏而且仍然保持良好的弹性。1888 年英国人邓录普 (J. B. Dunlop) 发明充气轮胎，进一步增加了橡胶的消耗量。随着汽车和飞机的出现，轮胎、电力、通讯等工业的发展，给天然橡胶资源的开发开拓了广阔市场，也使橡胶应用获得充分发展和拓宽，形成了今天关系到国计民生的重要战略物资。从此，天然橡胶真正被确定具有特殊的使用价值，成为一种极其重要的工业原料。到 1890 年仅英、美两国的年总耗胶量就达到 28528 t。第二次世界大战后，世界天然橡胶一直保持较好的发展势头。20 世纪 80 年代以前平均年增长 4%；20 世纪 80 年代以来仍保持 3.3% 的年平均增长率。1994 年干胶产量达 563.6 万吨，世界天然橡胶主要产胶园产量见表 2-1。

表 2-1 世界天然橡胶主要产胶园产量/万吨

时间	泰国	印度尼西亚	马来西亚	印度	中国	斯里兰卡	尼日利亚	菲律宾	全世界 ^①
1994 年	172.2	136.0	110.0	46.4	34.1	10.5	9.5	5.8	568.0
1995 年	187.5	131.7	110.0	48.5	35.0	11.0	9.2	6.0	587.4
1996 年	190.0	136.5	115.0	53.7	42.0	11.4	9.5	6.2	600.5
1997 年	191.0	143.3	118.2	57.8	43.0	11.9	9.8	6.4	624.7
1998 年	199.3	165.2	113.4	62.1	44.5	12.0	8.9	6.9	648.0
2000 年	188.7	163.2	110.8	—	45.0	—	—	—	653.9

① 包括统计误差。

由于天然橡胶的用途日益扩大，用量剧增，英国人 J. Collins 在 1860 年就认为，应该把美洲野生橡胶引种到东南亚，发展栽培

橡胶业。1876 年，英国人 H. Wickham 成功地将巴西橡胶树在远东落户。巴西橡胶树具有胶乳产量高、橡胶品质好、经济寿命长的特点，加上栽培容易，因此在大量科学家的辛勤劳动下，巴西橡胶树从野生的状态到成功地大面积种植仅用了约 100 年时间。引种成功后栽培橡胶业发展非常迅速，其产量已占世界天然橡胶总产量的 99% 以上。全世界有 40 多个国家和地区种植橡胶树，栽培面积达 946.8 万公顷，其中东南亚和南亚占 92%，非洲占 6%，中、南美洲占 2%。到 1992 年止，植胶面积最大的国家是印度尼西亚，达 315.53 万公顷；其次是泰国，面积为 184.4 万公顷；马来西亚则由第二位退居第三，为 183.67 万公顷；我国第四，1995 年统计为 59.19 万公顷；印度为第五。1996 年全球天然橡胶的产量为 628 万吨，其中东南亚、南亚占 94%，非洲占 4.8%，中、南美洲占 1.2%。以国家来说，泰国、印度尼西亚、马来西亚、印度和我国，分别依次为第一至第五产胶大国，其中前三国的产量占世界总产量的 70% 以上。世界天然橡胶主要生产国情况如下。

① 泰国 泰国胶园的树龄结构比较合理。树龄在 15 年以下的胶园占 54% 以上，还未达到产胶高峰期，显然泰国产胶量还会增加，2000 年产胶量达 190 万吨左右，但随后将转入逐年下降。

② 马来西亚 马来西亚在 1993 年大胶园产量达到顶峰。后由于国家农业政策的导向，胶农转向发展其他木本作物（油棕、可可），加上 1 号烟片胶为主的产品结构受到国际市场的冲击，生产趋于下降态势。小胶园产量增长较快，目前已占产量的 50% 左右。随着胶价的上涨，这一比例可提高到 85%。由于胶树正常淘汰和老龄化，小胶园产量从 1990 年的 90 万吨降到 2000 年的 79 万吨；大胶园产量从 1990 年的 38 万吨降到 2000 年的 24 万吨。

③ 印尼 尽管印尼有些大胶园正改种油棕，但其大胶园产量预计今后仍会增长，到 2000 年其大胶园的产量将达到 41 万吨，随后可能会下降。该国小胶园分为受援小胶园和非受援小胶园，前者是指接受国家技术和资金援助的小胶园，后者是未接受援助的小胶

园，受援小胶园的单产可达 1000 kg/公顷，而其他小胶园产量仅为 400 kg/公顷左右。受援小胶园的面积计划从 29 万公顷扩大到 2000 年的 69.7 万公顷。届时每年可增产橡胶 42 万吨。而非受援小胶园仍将维持目前 80 万吨左右的水平。印尼植胶面积最大，其发展潜力也大。

④ 印度 印度目前的形势非常有利于扩大橡胶的生产。前些年，印度国内橡胶价高于国际市场价，导致许多农民纷纷种植橡胶，使胶树树龄结构趋于幼龄化，有利于今后橡胶产量的增加。植树面积从目前的 47.5 万公顷扩大到 2000 年的 62 万公顷。1994 年产胶量为 48.5 万吨，2000 年产胶量达到 66 万吨，预测到 2010 年将达到 88 万吨。即使如此，产量仍无法满足其国内需求。为争取实现天然橡胶自给，印度正采取扩大种植面积、加强抚育管理等有力措施，生产增长的势头方兴未艾^[3]。

这样，从总体上看，东南亚天然橡胶今后仍将在世界上占据绝对优势，1994 年其产量为 434.9 万吨，占世界总产量的 77%。2000 年产量为 462.7 万吨，占世界总产量的 70.76%。

橡胶属于大宗商品，是重要的工业原料，广泛应用于制造汽车工业用配件（轮胎及橡胶制品）、胶带（传动带、输送带、密封制品）、医疗用品（手套、输血管等）、日用品（胶鞋、雨衣、暖水袋等）和工业仪器用橡胶制品等等。在国防（飞机、坦克等）和尖端科技领域（宇宙飞船、人造卫星、航天飞机等）也需用大量的橡胶零部件，因此它又是一种重要的战略物资。天然橡胶的消费量从 1946 年的 59 万吨增至 1996 年的 593.4 万吨，50 年中增长 10 倍。合成橡胶也大致一样，增长 8.9 倍。用于制造各种车辆、飞机、宇宙飞船、拖拉机及大炮等的轮胎制品占天然橡胶总消费量的 70%，制造工程部件的占 13%，乳胶制品占 9%，胶鞋等 5%，胶黏剂 1%，其他 2%。近年来，由于橡胶使用寿命长和吸震性好，为了保护大型建筑物和原子能设施不受震动和地震灾害，在建筑物下面铺放很多橡胶以防震。1993~1998 年世界主要天然胶消费国消费量见表 2-2。

表 2-2 1993~1998 年世界主要天然胶消费国消费量/万吨

国 家	年 份					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998
美国	96.7	100.2	100.4	100.2	104.4	115.7
日本	63.1	64.0	69.2	71.4	71.3	70.7
中国	65.0	72.0	78.0	81.0	91.0	83.9
印度	44.4	47.3	51.7	55.8	57.2	58.0
马来西亚	26.9	29.2	32.7	35.7	32.7	33.4
韩国	27.1	29.0	30.0	30.0	30.2	28.2
世界	543.0	568.0	598.0	614.0	650.0	660.0

随着工业和科学技术的发展，对橡胶的需求量不断提高，导致了天然橡胶的大发展。但是，天然橡胶由于受性能和地理环境等条件的限制，满足不了逐渐增长的要求，因此引起了欧洲众多化学家的兴趣。随着 19 世纪有机合成化学的发展，人们纷纷开展了对天然橡胶合成研究工作。1830 年左右，最早确认天然橡胶系异戊二烯的聚合物，1879 年首先在实验室第一次将异戊二烯变成了具有橡胶弹性的物质，被定名为“合成橡胶”。它为橡胶扩大使用开辟了新的领域。天然橡胶与合成橡胶竞争激烈，合成橡胶生产成本较高及对环境有污染，石油资源的逐渐减少，以及合成橡胶在替代天然橡胶方面的技术限制，都遏制合成橡胶对天然橡胶的冲击。但是天然橡胶具有很强的弹性、良好的绝缘性、坚韧的耐磨性、隔水隔气的气密性和耐曲折的性能，使许多行业无法用合成橡胶取代。特别是在轮胎制造业上，由于天然橡胶在潮湿路面上的抗滑溜性、高温条件下的耐磨性和坑洼路面上的抗裂性优于通用合成橡胶，故天然橡胶仍然是制造飞机、载重汽车及越野汽车轮胎的最好原料，尤以载重量大、性能要求严格的，如波音 747 大型客机等的轮胎，必须全部用天然橡胶制成。由于它的不可替代性和可再生性（它是橡胶树生产的，是可再生资源），随着世界经济的发展，科学的日新月异，天然橡胶的用途越来越广，需要量会越来越大。1989 年以前的近 20 年，天然橡胶在世界橡胶总消费量中的比例低于 1/3，且这个比率多年来一直未发生变化。但 1990 年后，天然橡胶的消

费量持续增长，到 1995 年接近 40%。据《1996 年世界新橡胶消费预测》报道，合成橡胶需求量以年率 1.5% 的速度增长，而天然橡胶的需求量则以年率 2.1% 的速度增长，消费量逐年增加，近年来连续出现供不应求的局面^[4,5]。

我国引种橡胶树已近一个世纪，且在近半个世纪作为一项产业迅速发展，并为我国的经济和国防建设等作出了重大的贡献。我国在 1904 年开始引种巴西橡胶树。由马来西亚华侨何麟书与其他归国华侨和地方豪绅集资 5000 银元建立琼安公司，在海南岛乐安县（今琼海市）合口湾试种。1915 年，琼安公司橡胶园第一次开割采胶。至 1933 年，海南岛天然橡胶种植面积达 1 万余亩，栽培胶树 15 万株，一年可采胶汁 13 万磅（1b=0.45kg），成为初具规模的橡胶种植基地，为海南省成为我国最大的天然橡胶生产基地打下良好的基础。建国后我国橡胶种植业得到了极大发展。1984 年植胶面积达 49.4 万公顷，居世界第四位；年产干胶 18.9 万吨，居世界第五位；单产达到国际水平。在近几年，由于我国天然橡胶生产大量采用先进生产技术，生产水平得以大幅度提高。目前我国天然橡胶单位面积亩产胶平均达 70 多公斤，与东南亚植胶条件比我国好的国家相比也是相当高的，印度 72.5 kg，泰国 69 kg，马来西亚 39.2 kg，印尼 32.5 kg。云南西双版纳垦区，平均亩产干胶 120 多公斤，超过了植胶条件较好、号称“世界胶王”的科特迪瓦亩产干胶 106.7 kg 的水平，居世界领先地位。1999 年中国橡胶种植面积为 62.3 万公顷，天然橡胶总产量达到 49 万吨，分别居世界第四位和第五位。胶园主要分布于海南（60%）、云南（30%）、广东、广西和福建等 5 个省区，表 2-3 及表 2-4 是我国近年来天然橡胶的产量数据。1998 年全国天然橡胶产量为 45.7 万吨，其中海南省 22 万吨，云南省 16 万吨，广东省 3 万吨，广西、福建其他产地为 4 万吨。自 20 世纪 80 年代以来，中国天然橡胶消费量随着国民经济的发展而大幅度增加，现仅次于美国而成为世界上第二位天然橡胶消费大国。国内目前橡胶需求量约 100 万吨，2000 年国内产量约 50 万吨，主要产区集中在琼、滇两省。由于橡

胶属于热带作物，而我国产区处于亚热带边缘，加之技术和管理上的落后，故产量低、成本高，因此在组织进口的同时，国家投资大力发展国内橡胶生产，使琼、滇两省国产橡胶有了很大的发展。在我国天然橡胶的消费中，轮胎一直占 60% 左右。近几年我国经济腾飞，促进了汽车、摩托车等行业的大发展，轮胎的需求量剧增，1998 年中国天然胶消费量达到 93 万吨，其中 70% 用于轮胎制造业，30% 用于胶鞋、医用胶管、手套、避孕套等非轮胎产业。20 世纪 90 年代后期，中国天然橡胶进口量为 40 万~50 万吨，2000 年进口量增至 70 万吨以上。从生产和消费情况来看，中国的天然橡胶自给率约 50%，既是世界上的消费大国，也是世界上的主要进口国之一^[6,7]。

表 2-3 1990~2000 年我国
天然橡胶产量/万吨

年 份	产 量	年 份	产 量
1990	26	1996	40
1991	30	1997	45
1992	31	1998	46
1993	33	1999	48
1994	38	2000	45
1995	43		

表 2-4 1990~2000 年我国
橡胶消耗量/万吨

年 份	消耗量	年 份	消耗量
1990	90	1996	148
1992	110	1997	168
1993	120	1998	180
1994	130	1999	190
1995	137	2000	267

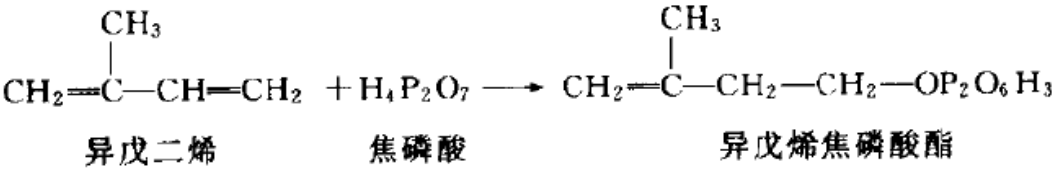
2.2 天然橡胶性能、分类与化学改性

2.2.1 天然橡胶的性能^[8]

巴西橡胶树的根、茎、叶、花、果以及种子等器官中均有乳管分布。当根和茎的皮层被刺伤或割破，叶片和花枝被割断时，胶乳即从伤口流出。乳管分布在橡胶各种器官中的数量差异很大，在树干的皮层中最多。一般是在树干的树皮上割胶，既方便割胶工人操作，又可获得最多的胶乳；割胶的时间选择在早上日出前后。橡胶树苗木在定植 5~8 年后，在离地高为 50 cm 处的树干，其围径到达 50 cm 时，这些胶树就可以开始割胶。目前多采用半树周（半螺

旋线) 隔日割一次的割胶制度。我国垦区每年每株胶树割胶 100~130 次, 少数地区可达 140 次。东南亚地区气温高, 胶树越冬时间较短, 每年每株胶树割胶 150~160 次。天然橡胶在植物体内合成的过程, 过去虽然进行了许多测定和试验, 但只有在最近 20 多年中通过采用液体培养、组织培养、示踪原子以及其他先进的实验和测试手段, 研究青胶蒲公英、银胶菊和巴西橡胶的生物合成试验才有所进展, 阐明了橡胶生物合成的机理, 在实验室内用生物合成的方法已经制出极小量的橡胶。

天然橡胶的生物合成是一个十分复杂而有序的过程, 包括 3 个连续步骤: ①起始阶段, 需要一分子烯丙基焦磷酸; ②延伸阶段, 橡胶转移酶催化异戊烯基焦磷酸-1,4-聚合掺入到橡胶链上; ③终止阶段, 多聚物从合成复合体上解离下来。橡胶转移酶活性的发挥除了异戊烯基焦磷酸及烯丙基焦磷酸底物外, 还需要二价金属阳离子。橡胶分子是产胶植物体内类异戊二烯物质代谢的终产物之一。目前已鉴定出 29000 余种异戊二烯类物质, 有些是植物发育所必需的, 如赤霉素、脱落酸等; 有些是植物与环境相互作用产生的, 如花类植保素; 还有些在植物中的生理功能尚不清楚。最近发现, 橡胶在胶乳中有清除羟基自由基的作用, 可能在植物发育过程中具有一定的生物学功能。因此, 植物体内类异戊二烯物质的代谢受到人们的关注。现已明确这一途径以甲羟戊酸 (MVA) 途径生成的异戊烯基焦磷酸 (IPP) 为前体, 生成含 2~4 个异戊烯单位的各种烯丙基焦磷酸中间产物, 再经各类萜类环化酶或橡胶转移酶的作用, 生成各种类型的萜烯或橡胶等类异戊二烯化合物。概要地说, 糖是形成橡胶的原料, 糖的代谢物乙酸、乙醛、己酮酸在酶的参与作用下生成甲羟戊酸的中间产物, 进一步反应生成活性异戊二烯焦磷酸酯, 即异戊烯焦磷酸酯, 这是异戊二烯和焦磷酸的简单加成产物^[9]:



异戊烯焦磷酸酯是许多天然产物的共同母体。虽然是同一母

体，但在生物合成过程中由于不同的酶参与作用，可生成单萜烯、多萜烯、胆固醇、胆汁酸、类胡萝卜素、普醌和生物细胞的主要成分——维生素 A、维生素 E 和维生素 K₂ 等。1969 年，天然橡胶生物合成专家 F. Lynen 明确地论述了天然橡胶生物合成的全部历程。

天然橡胶是一种以异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物，其分子式是 $(C_5H_8)_n$ ， n 值约为 10000 左右。天然橡胶存在着构型不同的同分异构体，即顺式聚异戊二烯和反式聚异戊二烯。在顺式聚异戊二烯链中，每个链单元的两个次甲基 $-CH_2-$ 在双键键轴方向的同侧，聚集成次级结构时，形成无定形胶团，是柔性弹性体；而反式聚异戊二烯每个链单元上的两个次甲基在双键键轴方向的异侧，长链分子是有序结构，折叠聚集时易结晶为硬质塑料。Tangpakdee 等用凝胶渗透色谱法测定巴西橡胶树橡胶的分子量，发现其分子量分布为双峰分布，所有样品的相对分子质量都为 1.2×10^5 和 2.0×10^6 ，说明有一个特定的机制控制低分子量和高分子量的橡胶合成。他们认为，橡胶分子量的双峰分布起因归于分枝结构的形成，这暗示低分子量部分是组成生物大分子的单位，然后连接而形成具有分支的高分子量部分。以甲氧基钠处理的脱蛋白橡胶由于转酯作用其分支点被降解，但仍保持着分子量的双峰分布，只是高分子量部分

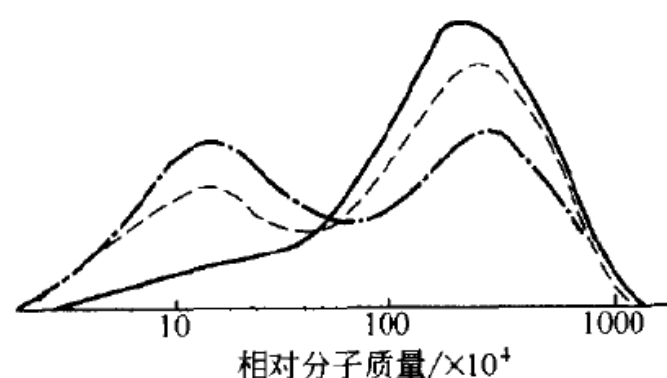


图 2-1 天然橡胶相对分子质量分布曲线类型

——— 1型；--- 2型；
—— 3型

峰显著降低。低分子量部分则没有改变，这说明橡胶的一部分高分子量成分是由分支分子组成，转酯后的分子量有所降低。因此分子量分布范围是很宽的，国外文献报道的相对分子质量绝大多数是在 $3 \times 10^4 \sim 3 \times 10^7$ 之间。分子量分布指数 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) 在

2.8~10 之间。天然橡胶的分子量分布，一般认为具有双峰分布规律。在低相对分子质量区域 $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ 之间出现一个峰或“肩”，在高分子量区域 $1 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6$ 之间出现一个峰。所有无

性系橡胶树的橡胶，其分子量分布都可以用三种曲线类型来分类，如图 2-1 所示。图 2-1 中 1 型曲线是清晰的双峰分布，两峰高度几乎相等；2 型曲线也是清晰的双峰分布，但其低分子量区域内的峰较低；3 型曲线是一个斜的单峰分布，在低分子量区域中形成一个“肩”或“小山丘”。从分子量分布曲线的类型可以直接判断这种橡胶的操作特性和应用性能。因为低分子量的橡胶具有良好的操作特性，高分子量的橡胶具有较好的物理机械性能。所以双峰分布，两峰高度几乎相等的橡胶，低分子量与高分子量的橡胶几乎相等，都兼有良好的操作特性和应用性能。不同品系的无性胶树所产的橡胶，其平均分子量较高的属于 3 型曲线单峰分布；其平均分子量较低的属于 1 型曲线双峰分布。无性胶树所产的橡胶，其分子量分布曲线呈双峰分布，不能忽视的是橡胶树体内有两种酶系统参与天然橡胶的生物合成，各自担负一个范围内分子量的橡胶合成任务。

天然橡胶是在橡胶树体内生物合成的聚异戊二烯。它在常温下为无定形的高弹态物质，但在较低的温度下或应变条件下可以产生结晶。天然橡胶的结晶为单斜晶系，晶胞尺寸为 $a = 1.246 \text{ nm}$ ， $b = 0.889 \text{ nm}$ ， $c = 0.810 \text{ nm}$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 92^\circ$ ，晶胞中有 4 条分子链，共有 8 个异戊二烯单元。其中每条分子链中的碳原子基本上呈平面锯齿状。但是，单体异戊二烯分子之间的排列是有不同方式的，天然橡胶的聚合基本上是一个异戊二烯的 1 位碳原子与另一个异戊二烯的 4 位碳原子连接起来的线状聚合物，所以称为 1,4-加成结构。然而在一个接一个的排列上有同方向的连接和反方向的连接两种方式，即顺式-1,4-加成结构和反式-1,4-加成结构，而反式加成结构又分 α 型和 β 型两种，如图 2-2 所示。

巴西橡胶树体内合成的橡胶，至少有 97% 以上是顺式-1,4-加成结构，没有 1,2-加成结构，但在红外光谱 866 cm^{-1} 波段出现有弱吸收带，可以认为可能存在 3,4-加成结构。聚异戊二烯顺式-1,4-加成结构的结晶熔融温度为 28°C ，所以巴西橡胶在室温下具有弹性和柔软性，是名副其实的弹性橡胶。而反式-1,4-加成结构的 α 、 β 型，其结晶熔融温度分别为 56°C 和 65°C ，所以古塔波橡

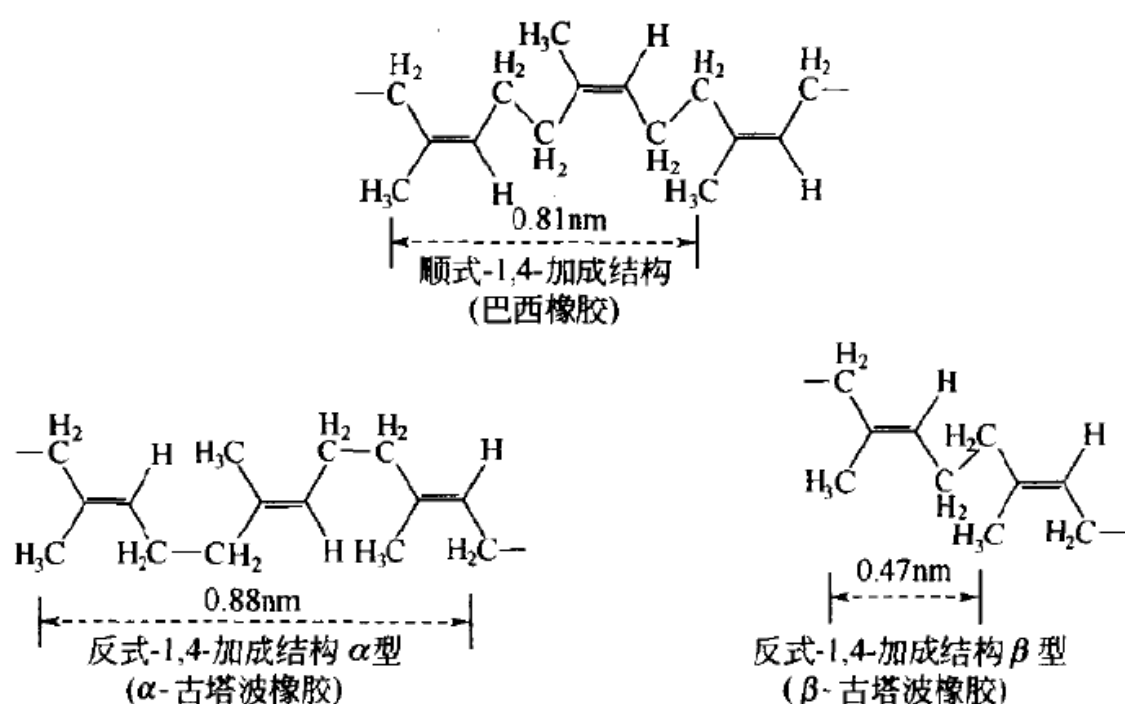


图 2-2 天然橡胶顺、反式-1,4-加成结构

胶在室温下呈硬固体状态，实际上是具有塑料性质的橡胶。

现代橡胶工业使用的天然橡胶，几乎全部是从巴西橡胶树采集的，仅有极少量从银胶菊抽提出的顺式-1,4-加成结构的银菊胶。而古塔波橡胶、巴拉塔橡胶和杜仲橡胶都是反式-1,4-加成结构，产量极少。

天然橡胶是由胶乳制造的，天然鲜胶乳中除了绝大部分是水和橡胶之外，还有许多有机物和无机物，其中最多的是蛋白质、类脂物 and 无机盐类等。胶乳中所含的非橡胶成分有一部分已留在固体的天然橡胶中。一般天然橡胶中橡胶烃占 92%~95%，非橡胶烃占 5%~8%。非橡胶烃成分及其含量如下：

成分名称	含量/%	成分名称	含量/%
蛋白质	2.0~4.0	水分	0.3~1.0
丙酮抽出物	1.5~4.5	水溶物	0.1~1.0
灰分	0.2~0.5		

由于制法、产地乃至产胶季节的不同，这些成分的比例可能有差异，但基本上都在上述范围内。

新鲜胶乳中含有两种蛋白质：一种是 α 球蛋白，它由 17 种氨基酸组成，不溶于水，含硫和磷极低；另一种是橡胶蛋白，由 14

种氨基酸组成，溶于水，含硫量较高。这些蛋白质的一部分会留在固体生胶中。它们的分解产物可促进橡胶硫化，延缓老化，粒状蛋白质还能起增强作用。但另一方面蛋白质有较强的吸水性，可引起橡胶吸潮发霉，导致绝缘性下降。此外蛋白质还有增高生热性的缺点。

丙酮抽出物是指橡胶中能溶于丙酮的物质。这类物质主要由胶乳中留下的类脂物及其分解物构成。新鲜胶乳中的类脂物主要由脂肪、蜡类、甾醇、甾醇脂和磷脂组成，这类物质均不溶于水，除磷脂之外均溶于丙酮。甾醇是一类以环戊氢化菲为碳架的化合物，通常在第 10、13 和 17 位置上有取代基，在橡胶中有防老化作用。

胶乳加氨后类脂物分解会产生硬脂酸、油酸、亚油酸、花生酸的混合物，故丙酮抽出物除上述甾醇、甾醇脂等之外尚含有这些脂肪酸。脂肪酸、蜡在混炼时起分散剂的作用，脂肪酸在硫化时起活性剂作用。胶乳中所含磷脂主要是卵磷脂。它的一种分解产物是能促进硫化、防止老化的胆碱。磷脂分解越少的胶乳所制得的橡胶硫化速度越快。

灰分中有磷酸镁、磷酸钙等盐类，有很少量的铜、锰、铁等金属化合物，由于这些变价金属离子能促进橡胶老化，因此它们的含量应控制。

典型鲜胶乳的一般组分含量，分列为橡胶相、Frey-Wyssling 粒子（这种粒子是由 Frey-Wyssling 于 1929 年发现并命名，简称为 FW 粒子）、乳清和底层部分，四个大组分内所包含的小组分有些会在两个组分中同时存在。系胶乳用氨保存后其化学组分发生了相当的变化，有些组分消失或增加，与鲜胶乳相比有很大的差异。

天然胶乳的物理性质和胶体化学结构非常复杂，而且很不稳定，所以变异性很大。胶乳从胶树排出后，其成分、性质和结构都迅速地发生变化。

① 颜色 从胶树排出的胶乳，一般呈白色，但也有呈灰、紫、黄色的，甚至呈红色的。

② 相对密度 胶乳的相对密度取决于橡胶含量的多少，由于

纯橡胶的相对密度为 0.91，当胶乳中橡胶含量超高时，则其相对密度就越小。一般胶乳的相对密度范围在 0.92~0.98 之间。

③ 酸度 鲜胶乳呈酸性，pH 值变化不大，一般在 6.1~6.3 之间。如果酸度超过这个范围，则主要是掺杂了从胶树筛管中流出的物质所致。

④ 黏度 胶乳的黏度随橡胶含量的增加而增大，当橡胶含量较低时对黏度的影响不太显著。橡胶含量为 35% 时，黏度为 4~15 mPa·s，当含量升至 60% 时，黏度升高至 30~120 mPa·s。

鲜胶乳是一种胶体水分散体系，水和水溶性物质构成胶乳的连续相；非水溶性的各种粒子构成胶乳的分散相。

(1) 连续相

胶乳的连续相中，除了水之外，还包括各种水溶性物质，如蛋白质、糖、有机酸、脂肪酸和无机盐类等。

(2) 分散相

胶乳的分散相包括有几种特殊的粒子。当胶乳在 59000g（重力加速度）的高速离心 1 h 后，能分开为 4 个区带。最上层是橡胶粒子；其次是 FW 粒子；然后是清澈的乳清；最下面的是底层部分，主要是黄色体，也可能发现有些 FW 粒子正好在底层的上面或夹在底层之中。当胶乳在 5℃ 以下收集与离心时，还可能清晰地看到 11 个区带。

① 橡胶粒子 在鲜胶乳中橡胶粒子约占胶乳体积的 20%~50%，粒子被一层由蛋白质和类脂物所组成的薄膜保护；粒子中的橡胶是非水溶性的，而且是分子的集合体，例如一个直径为 0.1 μm 的橡胶粒子中含有橡胶粒子 483 个，其相对分子质量为 6×10^5 。橡胶粒子一般是 0.02~3 μm 的球形粒子，但在一些无性系的成龄胶树所产的胶乳中，较大的粒子可能呈梨形。但直径大于 0.4 μm 的粒子不到 4%，但却占胶乳中橡胶质量的 85% 左右。离心浓缩分出的胶清中，橡胶粒子的直径没有超过 0.45 μm 的。1 g 含橡胶 40% 的鲜胶乳，其中的橡胶粒子数约为 4.7×10^{13} 个。

橡胶粒子外面吸附层由蛋白质和脂肪酸皂构成，并带负电荷，

在胶乳中呈布朗运动。将胶乳置于电场中，粒子向阳极移动而沉积在阳极上。在胶乳中加入带正电荷的氢离子（如酸类）或金属离子（如盐类）时，就会引起胶乳凝固。如加入带负电荷的氢氧离子时，可使胶乳稳定，起抗凝固作用。

② 黄色体 非橡胶粒子中最多的是黄色体。它是由薄膜包裹而成的球体，粒子直径为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ ，比橡胶粒子重，底层部分主要由黄色体组成。黄色体内部是一种水溶液，含有酸、无机盐、蛋白质、糖类和多酚氧化酶等。用淀粉凝胶电泳法测定，证明有 8 种蛋白质，在幼龄胶树的胶乳中，有些蛋白质是定向的原纤维。胶乳凝块暴露在空气或氧气中，颜色变深发暗。这是由于存在多酚氧化酶所引起的。鲜胶乳中黄色体的数量，对胶乳的黏度和胶体性质产生显著的影响。

③ FW 粒子 这是一种亮黄色并有很高的折射率的球形粒子，含有相当数量的类胡萝卜素。胶乳的颜色不仅取决于 FW 粒子的多少，还取决于着色程度。用氨保存的浓缩胶乳没有 FW 粒子，显然是在离心浓缩时被分离出去或在胶乳加氨时溶解于乳清中。

天然橡胶中有 $10\%\sim 70\%$ 的凝胶不能被溶剂溶解。凝胶是由交联引起的，凝胶中含有松散凝胶及紧密凝胶。橡胶溶解达到平衡的时间大约需半个月。凝胶中含氮比较多，例如某生胶含氮量为 0.41% ，其中可溶部分的含氮量为 0.05% ，而不可溶凝胶部分的含氮量为 0.36% 。塑炼后松散凝胶被破坏，变成可以溶解的，但仍有部分粒径为 $120\ \text{nm}$ 的紧密凝胶粒子不能溶解，但它们能分散在可溶性橡胶中。天然橡胶的高生胶强度可能与这种凝胶有关。

天然橡胶无一定熔点，加热后慢慢软化，到 $130\sim 140\ ^\circ\text{C}$ 时则完全软化以至呈熔融状态，到 $200\ ^\circ\text{C}$ 左右开始分解，到 $270\ ^\circ\text{C}$ 时则急剧分解。在常温下稍带塑性，温度降低则逐渐变硬， $0\ ^\circ\text{C}$ 时弹性大幅度下降，冷到 $-70\ ^\circ\text{C}$ 时则变成脆性物质。受冷冻的生胶加热到常温，可恢复原状。天然橡胶的部分物理常数如下：密度 $0.913\ \text{g}/\text{cm}^3$ ；折射率（ $20\ ^\circ\text{C}$ ） 1.591 ；内聚能密度 $266.2\ \text{J}/\text{m}^3$ ；燃烧热 $44.8\ \text{kJ}/\text{m}^3$ ；体积膨胀系数 $6.6\times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$ ；热导率 $0.134\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ；介电常数

2.37；体积电阻率 $10^{15} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ ；介电强度 $20 \sim 40 \text{ MV/m}$ ；比热容 $1.88 \sim 2.09 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

天然橡胶具有很好的弹性，弹性模量为 $2 \sim 4 \text{ MPa}$ ，约为钢铁的 $1/30000$ ，而伸长率为钢铁的 300 倍，塑料的伸长率虽然和天然橡胶接近，但弹性模量大 30 倍。天然橡胶的回弹率在 $0 \sim 100^\circ \text{C}$ 范围内可达 $50\% \sim 85\%$ 以上，升温至 130°C 时，仍能保持正常的使用性能，当低于 -70°C 时，才丧失弹性而成为脆性物质；弹性伸长率最大可达 1000% 。天然橡胶具有高弹性原因主要有三个方面：①天然橡胶分子本身有较高的柔性，其主链是不饱和的，双键本身不能旋转，但与它相邻的 σ 键内旋转较容易；②天然橡胶分子链上的侧甲基体积不大，而且每 4 个主链碳原子上才有一个，不密集，因此它对主链碳-碳键旋转没有大的影响；③天然橡胶为非极性物质，大分子间相互作用力较小，内聚能密度仅为 266.2 J/m^3 ，分子间作用力对大分子链内旋转约束与阻碍不大，因此天然橡胶的弹性较大。

天然橡胶是一种结晶性橡胶，具有非常好的机械强度。纯胶硫化后的拉伸强度为 $17 \sim 25 \text{ MPa}$ ，炭黑补强的硫化胶可以提高到 $25 \sim 35 \text{ MPa}$ ，在高温 (93°C) 下的强度损失为 35% 左右。纯胶硫化后的 500% 定伸应力为 $2 \sim 4 \text{ MPa}$ ， 700% 定伸应力为 $7 \sim 10 \text{ MPa}$ ；炭黑配合的硫化胶的 300% 定伸应力为 $6 \sim 10 \text{ MPa}$ ， 500% 定伸应力为 12 MPa 以上。纯胶硫化胶耐屈挠性较好，屈挠 20 万次以上才出现裂口。这是由于天然橡胶的滞后损失小，在多次变形时生热低的结果。强度高的原因在于它是一种自补强橡胶，当拉伸时会使大分子链沿应力方向取向形成结晶，晶粒分散在无定形大分子中起到补强作用。其生胶强度高的原因除上述主要因素外，天然橡胶中微小粒子的紧密凝胶也可能有一定作用。

天然橡胶具有较好的气密性，其渗透系数 (H_2) 为 $2.969 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。天然橡胶具有较好的耐碱性能，但不耐强酸。天然橡胶为非极性橡胶，按溶解度参数相近则相溶的原则，可溶于非极性溶剂和非极性油中。因此，只能耐一些极性溶剂，而在非极性

溶剂中则膨胀，故其耐油和非极性溶剂性很差。同时它是一种较好的绝缘材料，但经过硫化后，其绝缘性能下降。

天然橡胶为二烯类橡胶，是不饱和碳链聚合物，它具有与低分子烯烃相类似的化学活性。链烯烃的化学活性源于双键，尽管在离开双键的地方仍有链烷烃的特点。双键中有一个 σ 键，一个 π 键。键可看成是电子源，是路易斯碱。链烯烃可与缺电子物质（路易斯酸）产生离子型亲电子加成反应。链烯烃与氧和过氧化物等反应就是自由基反应的标志。链烯烃的反应活性点除双键外，还有双键的 α 碳上的氢，即 α 氢，它易于发生取代反应。因此天然橡胶是一种化学反应较强的物质。它的每一个双键形成一个活化点，分布在整个橡胶分子的长链中，支配着橡胶的化学变化，其反应分为加成、取代、环化和裂解，由此可变成硫化胶及其他多种改性橡胶或橡胶衍生物。

(1) 硫化 天然橡胶与硫化体系均匀地混合，在一定温度和压力下反应一定时间，就由线型结构的生胶变成网状结构的硫化胶。

(2) 老化 天然橡胶在空气中容易与氧进行自动催化氧化的连锁反应，分子链断裂或过度交联，橡胶发生黏化和龟裂，使物理机械性能下降，这就是老化。光、热、屈挠变形和铜、锰、铁等金属都能促进橡胶老化，未加防老剂的橡胶在强烈阳光下曝晒4~7天后即出现龟裂现象；与一定浓度的臭氧接触，甚至在几秒钟内即发生裂口。不耐老化是天然橡胶的致命弱点。然而通过添加防老剂，可改善其老化性能。使其在阳光下曝晒两个月，看不出有多大的变化，在仓库内贮存三年仍可照常使用。

橡胶在高温下老化速率加快，一般是按温度每增加 10°C ，则时间缩短至原来的 $1/2$ 的规律发展。如超过 130°C ，使用寿命大大缩短。在低温下长期贮存时，则橡胶容易发生结晶，使橡胶变硬；在 0°C 左右，硫化胶结晶达到50%时需37.5天，而生胶仅需6天。但是，这种结晶是可逆的，一经升温又会恢复原来的弹性状态，

2.2.2 天然橡胶的分类^[10]

胶乳的物理性质、化学组成和胶态化学结构常因胶树的品系、

树龄、割胶部位、物候期、土壤和环境的不同而有不同程度的变异。幼树或老树的幼嫩枝条部分所产的胶乳，干胶含量比较低，乳黄比较多，橡胶粒子比较小，树脂和蛋白质含量比较高，无机物质也比较多。茎皮内层新生乳管的胶乳、发新芽和长新叶时期胶树产的胶乳、停割后再开割时期的胶乳、种在贫瘠土壤的胶树产的胶乳、强度割胶以及在干旱时期胶树产的胶乳，都会出现一些与幼龄胶树产的胶乳特性相同的情况。从胶园收集的胶乳或自然凝固的杂胶，制胶厂通过加工凝固、洗涤、压片、压炼、造粒和干燥，制成各种片状或颗粒状的固体天然橡胶。通用天然橡胶的制胶方法，主要分为胶乳保存、清除杂质、混合或掺和、凝固、凝块脱水或压片、造粒、干燥、检验和包装等工序。但因收集的原料不同，制胶工艺和设备各有差异。不同种类产品加工工艺也不同。天然橡胶可分为固体天然橡胶及胶乳两部分。胶乳部分将在下一节详述。通用固体天然橡胶分类如图 2-3 所示。

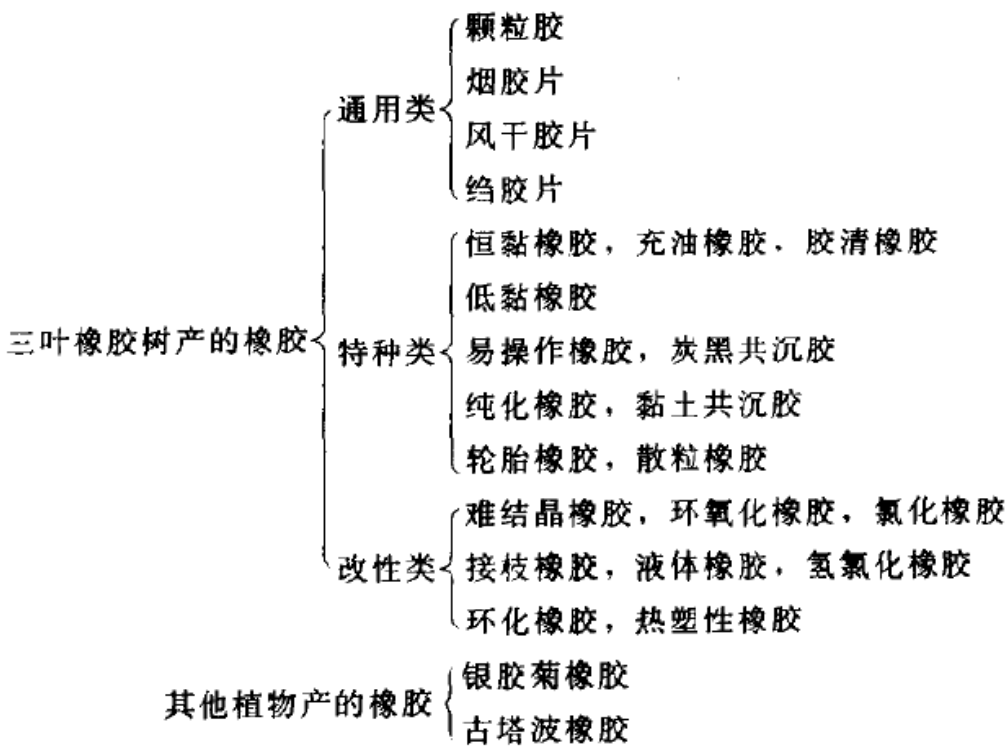


图 2-3 通用固体天然橡胶的分类

通用天然橡胶有两种分级方法：一种是按外观质量分级，主要品种有烟片、绉片、风干胶片，统称为传统橡胶；另一种是按理化指标分级，这种方法比较科学，一般颗粒胶是按这种方法分级的。

后一种从 1965 年马来西亚开始执行标准马来西亚橡胶计划，制订标准马来西亚橡胶规格后开始生产标准胶。目前标准胶产量已占生胶总产量 40% 以上。

烟片是传统的生产商品。它共分为六级，即特级、一级、二级、三级、四级、五级，不合规格的通称为等外胶。等级之间的差别全凭人的主观感觉来决定。它是一种通用橡胶，可用来生产各种橡胶制品，特别是轮胎，但制造淡色制品效果不好。由于制造时使用的原料不同，绉胶片分为胶乳绉片和杂胶绉片。在市场上出售的绉片按白绉片、褐绉片和鞋底绉片分为三种类型。白绉片只限于用来制备淡色橡胶制品，因此产销量很小，目前以斯里兰卡的白绉片最有名。褐绉片主要分三类：胶园褐绉片、再炼褐绉片、树皮绉片。胶园褐绉片及再炼褐绉片主要用来制造胎面和胎体的外层，同相应的烟片比较，制备绉片过程中经过洗涤，除去了一部分蛋白质，故生热性能较好，但也洗去了胶中天然防老剂，所以老化性能不如烟片好。树皮绉片则只能用来制造普通鞋底和橡胶地板之类的产品。鞋底用绉片分鞋底绉片、鞋底褐绉片、粗粒鞋底绉片三种。鞋底绉片虽然只是用来制造鞋底，但要求极严，是一种最高级的绉片，成品的颜色必须极淡而均匀，厚度也必须符合用户的要求，一般为 $1/8$ in、 $5/22$ in、 $3/16$ in、 $1/4$ in (1 in = 0.0254 m)。褐鞋底绉片是由薄褐绉片经过仔细挑选，除去所有的污物、树皮以及变色和氧化的橡胶后，层压成厚 $1/28$ in 而制得。粗粒鞋底绉片是用制鞋底绉片时剪切下来的碎胶压炼成粗粒绉片，把三四层白绉片叠在一起，上面再加上一层粗粒绉片，通过层压机压成厚度为 $3/16$ in 的胶片而成。还有一种烟毡绉片是由烟片或从烟片剪下的碎胶制成。风干胶片与烟片这两种产品的生产工艺和设备除在熏烟和热空气干燥不同外，其他完全相同。风干胶片中需加杀菌剂以防胶片长霉，最常用的是对硝基苯酚。由于风干胶片颜色浅，可作白绉片的代用品，制造半透明的浅色制品。但制造颜色极浅或必须不含对硝基苯酚的制品时，白绉片仍是最优良的原料。风干胶片以颜色论价。典型的制品有半透明制品、浅色玩具、白胎侧、切割法胶丝等。

1965年，马来西亚根据生产者和用户的意见把颗粒胶按理化性能进行分类，之后这一分类方法被扩展到传统橡胶，并定名为标准马来西亚橡胶（SMR）。这种按天然生胶理化性能分类的方案试行以后，受到用户和生产者的欢迎，其他各产胶国随之仿效，生产各自的标准胶。开始时这些标准胶的分级规格不相同，后来渐趋统一。1979年马来西亚执行的标准中分为胶乳级、胶片级、掺和级和杂胶级四类。胶乳级包括恒黏胶（SMRCV）、低黏胶（SMR-LV）、浅色胶（SMRL）和全乳胶（SMRWF）。以上四种胶只准用鲜胶乳作原料，均属优质标准胶。恒黏胶和低黏胶广泛地用作优质工程制品。制品厂使用这种橡胶作原料，可以不用或减少塑炼操作，降低生产成本。浅色胶是标准胶中惟一具有颜色规格的品种，要求具有天然的淡琥珀色，不得深于风干胶片。浅色胶的典型用途为热水袋、浴帽、运动鞋、自行车内胎、防毒面具、医疗制品、橡皮带、切割法胶丝和胶黏剂等。全乳胶的典型用途为发动机机座、管道密封环、工业用辊筒和桥梁支座等高级天然橡胶制品。胶片级标准胶是以未烟胶片作原料，SMR-5机械杂质含量 $\leq 0.50\%$ （质量），也是优良的标准胶。此外，烟片、风干胶片和白绉片若愿意使用理化性能分级时，也可直接压成块状胶包作为5号标准胶出售，但必须注明相应的符号。掺和级的通用胶SMROP是由胶乳、未烟胶片和杯凝胶混合制成，杯凝胶占40%，胶乳和未烟胶片各占30%，制胶过程中也加有黏度稳定剂，是一种黏度固定的橡胶，规定门尼黏度为58~72。采用通用胶作原料的优点：价格比恒黏胶便宜，相当于三级烟片的价格；加工耗能低，炼胶能耗可比加工20号标准胶和三级烟片减少30%~40%；密炼加工时，排胶温度低，胶料加工稳定性好。它适用于各种制品。杂胶级是用胶园的胶团、胶线、低级烟片、未烟胶片以及碎胶为原料，属于低级的标准胶，主要根据其机械杂质含量不同分SMR10、SMR20、SMR50三个牌号。10号胶和20号胶广泛用于一般橡胶制品，包括轮胎、输送带、汽车甩控制品和海绵制品，50号胶只适于制造廉价制品。

对于标准胶我国有自己的国家标准，见表2-5。

表 2-5 GB/T 8081—1999《天然生胶标准橡胶规格》的技术要求

性 能	各 级 橡 胶 的 极 限 值						检 验 方 法
	恒黏胶 (SCRCV)	浅色胶 (SCR L)	5 号胶 (SCR 5)	10 号胶 (SCR10)	20 号胶 (SCR20)	50 号胶 (SCR50)	
	颜 色 标 志						
	绿	绿	绿	褐	红	黄	
留在 45m 筛 上的杂质含量 (质量分数最大 值)/%	0.05	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50	GB/T 8086
塑 性 初 值 (最小值)/%	—	30	30	30	30	30	GB/T 3510
塑性保持率 (最小值)/%	60	60	60	50	40	30	GB/T 3517
氮 含 量 (质 量 分 数 , 最大 值)/%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	GB/T 8088
挥发物含量 (质量分数最大 值)/%	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	GB/T 6737
灰 分 含 量 (质量分数最大 值)/%	0.6	0.6	0.6	0.75	1.0	1.5	GB/T 4498
颜 色 指 数 (最大值)	—	6	—	—	—	—	GB/T 14796
门尼黏度 ML ₁₊₄ ^{100℃}	65+5 ^①	—	—	—	—	—	GB/T 1232

① 可按用户要求生产其他黏度级别的恒黏胶。

为了得到某些特殊操作性能或理化性能的生胶, 采用某种特殊的加工方法加工普通的天然橡胶。这样得到的橡胶称为特制固体天然橡胶。这一类包括: 黏度固定橡胶、易操作橡胶、纯化天然橡胶、散粒天然橡胶、轮胎橡胶、充油天然橡胶、炭黑共沉胶、黏土共沉胶、胶清橡胶等。

黏度固定橡胶 (viscosity stabilised rubber) 是在橡胶中加入羧胺类化学药剂, 使之与橡胶链上的醛基作用, 使醛基钝化而抑制生胶贮存硬化, 保持生胶的黏度在一个稳定的范围, 分为恒黏、低黏

和固定黏度三种橡胶。它的主要特点是生胶门尼黏度低而且稳定。因此，制品厂加工时不必塑炼就可以直接加入配合剂进行混炼，不但可以减少炼胶过程中橡胶分子链的断裂，而且缩短炼胶时间，可节省炼胶的能量 35% 左右，但其硫化速率稍慢。黏度固定橡胶的价格要比普通同级别的橡胶高 2%~3%。

易操作橡胶 (superior processing rubber) 简称为 SP 橡胶，就是在制胶时将一部分硫化胶乳与鲜胶乳混合，经凝固、压片或造粒、干燥而制成生胶。当这种橡胶在炼胶时，部分分子间交联链被剪切断裂而生成短支链，因而使混炼胶具有优良的压出或压延性能。这种橡胶最显著的特点是胶料的压出、压延膨胀和收缩性小，压出的制品表面光滑，压出速度快，特别适合于形状复杂和尺寸要求精确的压出制品，可应用于胶管、冰箱等的垫圈及压出海绵、外科医疗用品、压延胶片、模塑制品等。

纯化天然橡胶 (purified natural rubber) 也称脱蛋白生胶或耐电生胶，是在制胶过程中尽量除去橡胶中的蛋白质和其他的非橡胶组分，得到较高纯度的橡胶。纯化天然橡胶含蛋白质和水溶物质比较少，其制品无论在大气中或在水中吸收水分都很少，具有比普通天然橡胶更好的耐电性能，适用于制造电工用的耐电手套和胶靴、地下或海底电缆等制品，也适用于制造高级医疗制品。

散粒天然橡胶 (free-flowing natural rubber) 也称自由流动天然橡胶，有两种产品：一种是粉末橡胶，粒子直径在 0.5~2 mm 范围；另一种是细粒橡胶，粒子直径在 1~10 mm 范围。使用散粒橡胶，可以取消切包工序，由于是散粒，混炼时可以自动进料，混炼周期可以缩短一半时间，节省能量达 35%~50%。同时由于与配合剂混合特别均匀，可以获得较好的成品性能。这种橡胶多用于制造粘合用的胶浆，其工艺简单，黏着性能良好。但是，其制胶过程比普通橡胶复杂，成本较高，而且体积密度小，包装运输费用成倍增加，这是散粒橡胶存在的缺点。

轮胎橡胶 (tyre rubber) 是马来西亚橡胶研究院研制的产品，使用三种橡胶原料，即胶乳、未熏烟胶片和胶园杂胶各占 30%，

加入 10% (质量) 芳烃油或环烷油作为增塑剂, 共同掺混而成的生胶。轮胎橡胶是用高、中和低级橡胶原料的掺和体, 再加上增塑剂, 系专供轮胎工业使用的价格便宜的一种原料, 但由于轮胎工厂的条件要求不同, 所取得的经济效益有很大差异。因此, 这种橡胶从 1970 年问世以来, 在生产上未见有多大发展。

充油天然橡胶 (oil-extended natural rubber) 简称 OENR, 由于充油削弱了橡胶分子链间的作用力, 增加了分子的热运动和分子间的相对移动性, 使橡胶的硬度降低, 柔软性提高, 对各种配合剂有较好的浸润能力, 容易使混炼的质量均匀。充油天然橡胶的特点是操作性能好, 在应用时具有良好的抗滑性能, 制成的轮胎可在冰雪路面行驶不需要加防滑钉或戴上防滑链, 耐磨性能也好, 减少了胎面花纹崩裂的情况。

炭黑共沉胶 (carbon-black masterbatch) 于 20 世纪 20 年代开始使用分散剂分散炭黑加入胶乳中而制成。但直到 20 世纪 50 年代使用高速搅拌法代替分散剂分散炭黑, 此种胶才有了新的进展。用高速搅拌分散法制造的炭黑共沉胶, 与干混法的炭黑硫化胶比较, 除定伸应力稍低之外, 其他各主要项目都显得比较优越。应用炭黑共沉胶时, 由于炭黑在橡胶中已经分散均匀, 所以在混炼时可节省一半时间, 可以提高炼胶设备的利用率, 节省劳动力。而且在混炼时没有炭黑飞扬, 改善了混炼车间的工作条件和环境卫生。但是, 炭黑共沉胶的表观密度小, 包装体积相对增大而增加了运输费用。

黏土共沉胶 (clay-rubber masterbatch) 主要是考虑到炭黑的来源和价格问题, 希望使用来源充足、价格比较便宜、有一定补强作用的材料代替炭黑, 法国橡胶研究所研制用红黏土与天然胶乳共沉而制成。品种有橡胶 100 份和红黏土 100 份、165 份的黏土共沉胶, 前者的商品名为 100TL, 后者称为 165TL。据称红黏土具有特别的补强能力。红黏土共沉胶经配方和检验硫化胶的特性, 发现红黏土除有补强的作用外, 其硫化胶在拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能与炭黑硫化胶大体相同, 但是滞后现象和压缩升热性能都要比炭黑硫化胶低得多, 这是红黏土共沉胶最大的特点。红黏土共沉胶

只有用湿法将红黏土悬浮液加入胶乳中获得这种优点。红黏土共沉胶在炼胶时，可以缩短混炼时间和节约动力，在轮胎翻新和车胎工业方面占有相当重要的地位。

胶清橡胶 (skim rubber) 是用制造离心法浓缩胶乳时分离出的胶清，经凝固、压片或造粒和干燥而制成的。胶清含橡胶约为 3%~7%，其中以细小的橡胶粒子为主；非橡胶物质含量很高，其中许多是蛋白质，铜和锰的含量也很多。直接用胶清凝固制成的胶清橡胶，仅含 80% 的橡胶烃，而普通胶乳制成的橡胶含 94% 的橡胶烃，因此胶清橡胶的硫化速率快，易焦烧，抗老化性能差。这种橡胶的制造方法有胰蛋白酶处理法和费尔斯通处理法两种。普通的胶清橡胶硫化速率快，性能变异性大，耐老化性能差，通常与其他天然橡胶或合成橡胶并用。

2.2.3 天然橡胶的化学改性和衍生物

由于天然橡胶具有很好的粘接性和内聚性，因此一直是胶黏剂和密封胶制造的主要原料。目前，用于胶黏剂的天然橡胶约占全世界天然橡胶销售量的 2.5%~3%。20 世纪 70 年代后严格的环境保护要求和石油危机的冲击，使从天然橡胶胶乳出发制胶黏剂受到更加广泛的重视，用天然橡胶胶乳制成的胶黏剂，具有黏度小、橡胶含量高、便于涂覆、不必使用有机溶剂等优点，有利于降低成本。但也有如下缺陷：橡胶分子量过大，欠缺韧性官能团，因此此种粘接剂初黏性低，可粘接材料范围小。对天然橡胶进行化学改性是扩大其应用范围的有效方法。因此，为了进一步提高天然橡胶的操作性能和用途，将天然橡胶经过化学处理改变其原有的化学结构和物理状态，或与其他高聚物接枝、掺和。这样生产出一系列具有不同特性和用途的改性天然橡胶及其衍生物。天然橡胶的改性是扩大其使用范围的强有力的措施，长期以来一直是天然橡胶研究的重点方向。目前的重点主要集中在环氧胶、液体胶和热塑胶，这三种改性橡胶早几年在市场上已有一定的销售量，但仍需不断完善。

(1) 难结晶天然橡胶

橡胶分子链顺序排列，形成三维空间有规排列称为结晶态。天

然橡胶构型单一而规整，具有结晶性。橡胶结晶对硫化胶的性能有相当大的影响。结晶时分子链高度定向排列而成分子链束，产生自然补强作用，增加韧性和抗破裂能力。但是由于结晶而使橡胶变硬，弹性下降，相对密度增大。使用难结晶天然橡胶（anticrystallising rubber）可使天然橡胶在这方面的性能得到改善。制造方法可采用橡胶异构法或使用增塑剂法。①橡胶异构法是在胶乳中加入硫代苯甲酸与橡胶反应，使橡胶产生异构化，部分生成反式-1,4-结构，只要生成6%的反式-1,4-结构，就使结晶速率减慢至原来的1/500以下。也可以在生胶中加入丁二烯砜和氰氯化环己基偶氮，在170℃下用压出机或密炼机，以降低天然橡胶结晶的性能。②使用增塑剂法是在橡胶中加入长链的脂肪酸酯类的增塑剂，如癸二酸二异辛酯（DOS），使橡胶分子链之间距离增大，降低分子链之间的相互作用力，有利于链段和整个分子链的运动，降低玻璃化温度。难结晶天然橡胶专门用于制造低温条件下使用的橡胶制品，如门窗密封条、坦克车轮的履带和防震垫以及在南北极地区或高空飞行的飞机使用的橡胶器材等。

（2）环化天然橡胶

环化天然橡胶（cyclized rubber）又称热异橡胶，是将天然橡胶的线型分子变为环状结构，环化剂硫酸或甲苯磺酸的氢离子首先打开橡胶中的双键，与原双键一端的碳原子结合，使双键一端碳原子变成带正电荷的碳离子而使分子进行环化，然后氢离子脱出来，又继续进行环化。

鲜胶乳用稳定剂处理后，加入浓度在70%以上的硫酸，在100℃下作用2 h，即可使胶环化。此环化作用反应剧烈，放热量大，必须注意冷却，否则，橡胶有炭化的危险。在环化完全后，如采用非离子稳定剂者，可使胶乳倾注入沸水中使之凝固；采用阳离子稳定剂者，则用酒精凝固。凝块用氢氧化钠液洗涤，再用清水冲洗，经压绉和干燥处理而得成品。使用阳离子稳定剂时，当胶乳开始酸化时，必须小心操作，在剧烈搅拌下迅速加入足够的酸量，使胶乳的pH值突然超过凝固的pH值范围，避免胶乳发生凝固。用胶乳

进行环化制造环化橡胶，比以前用干胶首先制成溶液再进行环化，无论在质量或经济效益上都有明显的好处。

环化天然橡胶呈环状结构，因而不饱和度降低，密度增大，软化点提高，折射率增大。环化天然橡胶一般用来制造鞋底和坚硬的模制品或机械的衬里。将环化天然橡胶加入涂料中可增加涂料的耐酸、碱性和抗湿性能。对金属、木材、聚乙烯、聚丙烯和混凝土具有良好的黏着力。与普通生胶并用，可增加硫化胶的硬度、定伸应力和耐磨性能。

(3) 接枝天然橡胶

接枝天然橡胶 (heveaplus MG rubber) 是天然橡胶与烯烃类单体聚合接枝的产物。但是，目前惟一的商品是天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物，简称为天然橡胶。

接枝天然橡胶有两种：一种是含甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 49%，简称为 MG49；另一种是含甲基丙烯酸甲酯 30%，称为 MG30。这两种产品制造方法如下。

① 配方 MG49 和 MG30 所使用的配方列于表 2-6。

表 2-6 接枝天然橡胶配方

配 方	MG49	MG30	配 方	MG49	MG30
鲜胶乳(干胶质量计)	500	700	活化剂		
氨(占胶乳重 0.5%计)	7.5	10.4	四亚乙基五胺	1.5	2.1
单体乳化液			防老剂悬浮体		
甲基丙烯酸甲酯	500	300	防老剂 Nonox EXN	6	7
过氧化氢异丙苯	1.8	2.5	水	7.5	10.5
水	250	150	油酸	0.075	0.11
油酸	5	3	氨	0.075	0.11
氨	2	2			

② 操作 将鲜胶乳的氨含量调整到 0.5%±0.05% (质量)，放入反应罐，不断搅拌。加入按配方计算的单体乳化液，搅拌 25 min。使橡胶、单体和过氧化氢异丙苯缔合，否则甲基丙烯酸甲酯本身聚合反应大于渗入橡胶的速度，而使橡胶分子中的甲基丙烯酸甲酯数量下降，搅拌可以使反应速率减慢。然后加入 10% 四亚乙

基五胺的水溶液，搅拌 2~3 min，MG49 胶乳在 1 h 内温度上升至 55~65 ℃，MG30 胶乳在 30 min 内温度上升至 42~46 ℃，然后静置 12 h，最后将防老剂悬浮液加入胶乳中，即成为 MG49 或 MG30 的胶乳。制造 MG49 橡胶是将 MG49 胶乳加热至 100 ℃，用 2% 甲酸凝固。制造 MG30 橡胶是将 MG30 胶乳在室温下加入 10% 硫酸凝固，再将絮凝状的凝块过滤，放在绉片机上压炼成绉片，在室温下干燥可得成品。

接枝天然橡胶具有很高的定伸应力和拉伸强度。此外，其硬度较大，抗冲击性强，耐曲挠龟裂、动态疲劳和黏着性能好。主要用途是用来制造要求具有良好冲击性能和坚硬的制品，无内胎轮胎中不透气的内贴层，合成纤维与橡胶粘合的强力胶黏剂等。

(4) 氢氯化橡胶

氢氯化橡胶 (hydrochlorinated rubber) 是用天然橡胶与氯化氢作用，进行加成反应得到饱和的化合物。当含氯量达到 33.3% 时，性质变脆，不能应用，因此工业生产必须控制含氯量在 29%~30.5% 的范围，以保证制品具有良好的屈挠性。氢氯化橡胶是白色粉末，相对密度约为 1.16，常温下呈结晶状态，在 80~110 ℃ 时具有可塑性，110 ℃ 以上为无定形，130 ℃ 时明显软化，180~185 ℃ 时便完全分解。这种橡胶有耐燃性能，对许多化学物质比较稳定。氢氯化橡胶可溶于三氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷和热的芳香族化合物溶液中，但不溶于水、酒精、乙醚和丙酮，能与氯化橡胶和树脂混合，但不能与天然橡胶混合。用氢氯化橡胶配制的胶黏剂没有热塑性，可用来使橡胶与钢、紫铜、黄铜、铝以及其他材料粘合，并具有较强的附着力。

(5) 热塑性天然橡胶^[11]

热塑性天然橡胶 (thermoplastic natural rubber)，简称 TPNR，是以各种配比的聚烯烃（特别是聚丙烯）在天然橡胶中的共混体。改变共混比能得到性能广泛的两种类型的共混体，即含橡胶多的软质 TPNR 与橡胶增韧聚丙烯的硬质 TPNR。在天然橡胶长分子链中，以有规律间隔地接上大小受到控制的刚性高聚物或结

晶高聚物的支链，使橡胶在加工过程中受热时具有热塑性塑料的特性，但在常温时，则具有正常硫化胶的物理性能。目前制备热塑性天然橡胶主要是将天然橡胶和聚丙烯用 BR 型班伯里密炼机或压出机，于聚丙烯的熔点以上（170~200℃）加入氧化锌和抗氧剂等 进行混炼，之后经切片，制成热塑性天然橡胶。过程中会引起聚合物主链的切断与再结合，因而生成嵌段及接枝共聚物。L. Mullins 提出下列制造热塑性天然橡胶的设备和工艺条件。

① 设备 一台具有蒸汽加热的密炼机；一台开炼机；一台造粒机；一台具有 200~220℃机筒温度的压出机。

② 材料

淡色 5 号标准橡胶（未塑炼）	60~70 份
等规聚丙烯粉（熔融流动指数为 20）	30~40 份
过氧化二异丙苯（DCP）	0.39 份
防老剂 2246	1 份
导电炉黑	0~10 份

③ 方法

准备程序：	将密炼机升温至 175℃
0 min	加入聚丙烯、天然橡胶和炭黑
3~4 min	加 DCP（胶料温度已达到 170~175℃）
5.5~6.5 min	加防老剂 2246
6.5~7.5 min	排胶，温度达到 180~200℃

排出的胶料趁热用冷开炼机压成 4~6 mm 厚度的胶片，然后切成粒状或条状，送入注射机筒中进行挤压注模。注射机最大注射量为 60 ml，注射压力为 10~12 MPa。机筒温度：进料段 170~190℃；中段 180~200℃；前段 190~220℃。注射嘴温度为 190~220℃，模温为 30~60℃。

马来西亚橡胶生产者科学研究协会研制了热塑性天然橡胶 TPNR，并于 1988 年 12 月委托给英国的 VITACOM LTD（商品名：Vitacom）和美国的 TECKNOR APEXCO（商品名：Telcar DVNR）两家公司制造。与以聚烯烃为主的热塑性弹性体比较，DVNR 的抗永久变形和低温性能较佳，抗热氧老化和耐臭氧老化

性高，成本低。这使 DVNR 在热塑性弹性体市场上赢得牢固的地位。热塑性天然橡胶具有高刚性和高冲击强度以及低密度的特点。随聚丙烯配比量增加而硬度相应提高。掺入少量导电炭黑目的在于使热塑性天然橡胶具有导电性能，当用静电喷漆时能吸住涂料而着色，获得作为零配件所要求的各种彩色。软质 TPNR 代替过去的热塑性橡胶或硫化橡胶用以制造橡胶制品，例如：运动用品、绝缘密封用品、软管、窗框等模压制品。硬质 TPNR 可用于汽车配件等产品，例如轿车的保险杠、阻流板、车体防护条等，具有超过其他材料的优点。

(6) 液体天然橡胶^[12,13]

液体天然橡胶 (liquid natural rubber) 简称为 LNR，亦称解聚橡胶，是天然橡胶的改型产物，将天然橡胶的相对分子质量降解至 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ 范围，成一种稠厚而有流动性的液体。它可通过切断天然聚合物分子链的办法来制备。这一点能够经单独或联合使用机械能、化学药品、加热或高能辐射等方法得以实现。解聚可在胶乳阶段进行，也可在干胶时进行。在美国，已经通过解聚固体天然橡胶实现了 LNR 的工业化生产 (Hardman 和 Lang, 1950)。而用苯胼/空气氧化还原体系在胶乳阶段生产 LNR 的试验工厂据说已在象牙海岸建立起来 (Allet-Don 和 Lemoine, 1986)。利用机械能和热能并辅以塑解剂对解聚天然橡胶进行了尝试。将天然橡胶放在实验室用两辊开炼机上塑炼。通过选择相同的辊距和时间，使所有的试样达到均匀的塑炼程度。为了选择最佳塑解剂用量，在塑炼时应加入适当的塑解剂量。最后，胶片在 3 mm 的辊距下塑炼出片，接着切成条块，放入解聚设备中并加热到要求的温度。搅拌在软化后开始，在预定时间内不断地加热和搅拌，LNR 从罐中流出。

液体天然橡胶呈褐色蜂蜜状，分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) 约在 1.7~2.8 之间。液体天然橡胶是最近发展阶段的新品种。在胶乳降低分子量的加工过程中，由于低价格、高清洁化工的发展要求，使得 LNR 材料得以发展。虽然在原则上 LNR 分子量的降低可达到任意水平，但在实际研究中发现，有两种分子量是特别有用的：

相对分子质量为 3×10^4 左右的 LNR 可作为在常规硫化过程中橡胶完全硫化的加工助剂，提高胶料的硬度和弹性；相对分子质量为 1×10^4 左右的 LNR 与芳烃油相比，是更有效的加工助剂。但是它不能完全进入橡胶的交联网络中，LNR 链大量地单点与网络连接并悬挂在网络上，这些悬挂的链对滞后性和缓冲性的提高有一定作用。目前 LNR 在马来西亚橡胶研究院正处于中试阶段。它具有自由流动的性质，使制品厂的生产设备和操作大为简化，可浇注成型，现场硫化，已广泛用于火箭固体燃料、航空器的密封、建筑物的黏结、防护涂层，还逐步发展其他橡胶制品，包括试制汽车轮胎。用于电工元件埋封材料甚为广泛。当硫黄的加入量在 30% 以上时，可制成硬质橡胶。

(7) 氯化橡胶^[14,15]

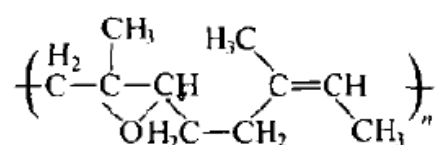
氯化天然橡胶 (chlorinated rubber) (CNR) 由天然橡胶经氯化改性而制得，是第一种工业化应用的天然橡胶衍生物，也是工业上最重要的橡胶衍生物之一。国外氯化橡胶工业化生产方法主要有乳液法和溶液法，以溶液法生产为主。我国现有氯化橡胶生产均采用溶液法氯化橡胶，是将塑炼过的天然橡胶溶于与氯气不起反应的溶剂中（如四氯化碳或二氯乙烷），加热至溶剂沸点的温度下，通入氯气进行氯化，制得乳化液，然后用水加热脱去溶剂而得到半成品，经洗涤、干燥即得成品。近年来，氯化天然橡胶的研究又出现了一个新的热潮，出现了以日本厂家为代表的水相氯化技术和德国 Bayer 公司的溶剂交换技术为主的生产方法。用天然胶乳直接氯化制备氯化天然橡胶的技术也取得了较大进展。

氯化橡胶是白色或黄白色粉末，无臭、无味、无毒、不燃烧，相对密度 1.68，软化点 $65 \sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，超过 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 则炭化分解。含氯量为 $64\% \sim 88\%$ ，含氯量越高，其稳定性能越好，溶于大部分有机溶剂，但不溶于脂肪烃、乙醇和水。影响氯化橡胶性能的主要因素是它的分子量或表征分子量大小的黏度，其主要用途是依照分子量大小或黏度高低划分不同品种型号而用于不同领域。氯化橡胶耐各种试剂性能比较好。

氯化天然橡胶是一种重要的成膜材料，具有优异的成膜性、黏附性、耐候性、耐磨性、防透水性、抗腐蚀性、阻燃性和绝缘性等，使之占有独特的应用领域，广泛应用于制造船舶漆、集装箱漆、化工防腐漆、防火漆等，同时也可作为胶黏剂的原料，是很有发展前途的氯系精细化工产品。氯化橡胶可与大量的增塑剂和树脂并用。氯化天然橡胶依分子量大小或黏度高低划分为不同型号，主要用于油墨、涂料和胶黏剂等。从国内外氯化天然橡胶应用领域实际情况来看，氯化天然橡胶主要是用于涂料的中黏度产品。我国氯化天然橡胶主要用作船舶漆、路标漆、集装箱漆、户外罐体涂料、建筑涂料等，在油墨添加剂和胶黏剂的领域也有应用。用氯化橡胶制成的胶黏剂，可用作橡胶与铸铁、钢、铝合金、镁、锌以及其他金属粘合，可与皮革服装、织物、木材、各种塑性物质、硬纸板以及其他物质粘合，可用于制作耐老化、酸、碱和海水等制品。

(8) 环氧化天然橡胶^[16,17]

环氧化天然橡胶 (epoxidized natural rubber) 缩写为 ENR，其化学结构式为



环氧化天然橡胶是 20 世纪 80 年代初国际上新开发的以天然橡胶为基础的改性新品种。过去制造环氧化天然橡胶只限于用过氧化有机酸或过氧化氢处理橡胶溶液的方法，而近来发展到直接利用天然胶乳，加入过甲酸或过乙酸进行过氧化而获得环氧化天然橡胶。这种方法比较简单，效果也十分满意。环氧化作用可以控制在任何所要求的级别。根据环氧化程度的不同，环氧化天然橡胶可以区分为不同的牌号。

目前主要采用在酸性条件下用过氧乙酸或过氧甲酸对天然橡胶进行环氧化制备 ENR。反应流程为

NR 胶乳 → 加稳定剂 → 酸化 → 环氧化 → ENR 胶乳 → 凝固 → 洗涤 → 中和 → 干燥 → ENR 干胶

将鲜胶乳稀释至 17%~25% (干胶含量), 加入硬脂酰胺和环氧乙烷组成的非离子表面活性剂 (商品名 Ethonmeen18/16), 用量为每 100 份橡胶用 3 份, 然后按胶乳的 0.004~0.006 mol/ml 用量加入过甲酸, 在 50~60 °C 下反应 24 h, 环氧化程度可达到 90%, 根据性能的要求, 一般达到 50% 即可。也可以使用过乙酸, 但价格较高, 而且容易生成具有羟基结构的物质, 而降低环氧化的程度。环氧化后的胶乳, 加热至 80~90 °C 使其凝固, 凝块用绉片机压炼, 充分浸洗以清除游离酸, 在 50~60 °C 干燥而制成环氧化天然橡胶。

由天然胶乳与过氧乙酸反应制得的环氧化天然橡胶, 由于环氧反应是立体有向反应, 使天然橡胶中的顺式结构被保留下来, 从而保持了天然橡胶的优良的弹性。另一方面, 环氧化的结果, 增加了天然橡胶的极性, 加大了分子间的作用力, 使它具有某些合成橡胶的优良特性。天然橡胶环氧化后, 使某些性能如耐油、耐透气性、抗湿滑性等性能获得极大的改善。其玻璃化温度由 -70 °C 提高到 -20 °C。这种橡胶的特点是抓着力强, 特别是在混凝土路面上的防滑性能好, 可作为胎面胶使用, 以增加在高速公路上的防滑性能; 气密性能好, 当环氧化程度达到 75% 时, 气密性能与丁基橡胶相同, 可用于内胎或无内胎轮胎; 耐油性能好, 在非极性溶剂中的膨润性显著降低, 可用于耐油橡胶制品。与纤维的粘接性获得改善, 对于一般物理机械性能, 则有些性能获得改进, 而某些性能有所降低。它所具有的各种不同的特性, 则由环氧作用的程度所决定。环氧化橡胶可使用普通配方, 在 150 °C 硫化, 其硫化胶保持天然橡胶的弹性, 定伸应力和拉伸强度都有显著增加, 但压缩变形则随环氧化程度增加而升高。

另外, 随着核磁共振技术在确定共混胶中每种聚合物交联键的分布的应用, 改变了以往无法使大多数品种的共混胶进行硫化的局面, 可使产品质量达到技术人员和用户所希望的最佳性能。天然橡胶与其他弹性体制成的共混胶被认为是提高橡胶制品的质量、改善加工工艺和降低生产成本的一种途径。目前, 正在研究和开发的共

混胶有下列几种：天然胶与丁腈胶共混、天然胶与三元乙丙胶共混、天然胶与乙丙胶共混、天然胶与环氧化天然胶共混、环氧化天然胶与丁腈胶共混等。

2.3 天然橡胶胶黏剂的制备及应用

天然橡胶胶黏剂早在合成聚合物出现之前就已广泛使用，而且至今仍然保持着重要地位。合成橡胶的综合物理机械性能比天然橡胶差，一般是某些单项指标有时能超过天然橡胶。如耐油合成的橡胶的出现，弥补了天然橡胶不耐油缺点，为橡胶扩大使用开辟了新的领域。但是无论是在质量上或是性能上，合成橡胶要完全取代天然橡胶是不可能的。近来在环境保护意识加强和石油危机的冲击下绿色化学渗透入各门学科。天然橡胶具有可重复利用性和再生性，十分符合持续发展的道路。因此，众多科学研究及开发工作都围绕着如何充分利用天然橡胶的问题。目前天然橡胶通过化学改性及与其他材料共混极大地扩大了其应用范围。由于天然橡胶具有很好的粘接性和内聚性，因此一直是胶黏剂和密封胶制造的主要原料。

2.3.1 原料

天然橡胶胶黏剂的主体材料除了上述所提及的固体橡胶外，还可使用天然胶乳。天然胶乳从三叶巴西橡胶树流出来，含有大约35%的固含量。它应立即充氨以防止细菌的侵蚀和凝结。每棵橡胶树流出的胶乳收至收集罐，而后根据它的用途确定胶乳如何处理。若作胶乳销售，应进行浓缩。若作干橡胶则需进行凝固、压片或碎裂、干燥和打包。天然胶乳按浓缩方法和所用防腐剂类型进行分等级。常用浓缩方法有三种：蒸发、离心分离和膏化。一些特殊等级的胶乳可用配合使用的浓缩方法获得。

蒸发胶乳是通过在减压下用蒸发法将鲜胶乳的一部分水除去，而保留了鲜胶乳中全部固体，商品名为 Revertex。通常用氢氧化钾代替氨作保存剂，有钾高蒸浓胶乳和钾低蒸浓胶乳两类，同时加入少量的皂类以提高胶乳的稳定性。前者的总固形物含量高达73%，商品名为标准蒸浓胶乳，装桶运输；后者的总固形物含量为

68%，商品名为低浓度标准蒸浓胶乳，采用整批运输。蒸浓胶乳的特点：①固形物含量高，可节约运费和贮存费用 10%~20%，干燥周期快，可以不用或少用增稠剂；②留存下来原胶乳中所含的大、中、小全部橡胶粒子，所以橡胶的表面积大为增加，胶膜的强力、抗撕力和屈挠性都较高，渗透性好；③机械稳定性和化学稳定性高，能贮存在很热和很冷的地方；④不含氨，没有臭气，加氧化锌时不会产生锌氨络合物的去稳定作用；⑤保留了天然防老剂，所以老化性能要好得多。蒸浓胶乳的主要用途为生产再生革、橡胶马路、地毯背衬胶黏剂和橡胶水泥。

离心法胶乳是用离心机除去鲜胶乳中一部分水和相当数量的非胶组分，使干胶含量达 60%。离心时也除去了较小的橡胶粒子。离心胶乳是生产最多的一种浓缩胶乳，占浓缩胶乳总产量的 90% 左右。离心胶乳按保存剂用量的不同，分成 HA、XA 和 LA 三类。HA 为高氨胶乳，是指胶乳只用氨保存，氨含量按水相计为 1.6%；XA 为中氨胶乳，是指胶乳用氨与其他保存剂保存，氨含量按水相计超过 0.8%；LA 为低氨胶乳，同样用氨和其他保存剂保存，氨含量在 0.8% 以下。低氨胶乳又因第二保存剂可进一步细分。离心法胶乳最重要，约占胶乳产品的 95%。除非另有规定，一般天然橡胶胶乳配方以离心法胶乳为主。二次离心法胶乳是通过膏化到约 50% 固含量，然后离心分离制得。这种作法可保证达到较高的固含量（67%）。

膏化胶乳是在鲜胶乳中加膏化剂后让其自然分离成较轻的浓缩胶乳层和较重的膏清层，排放掉膏清即得膏化法浓缩胶乳。膏化法胶乳的制备过程是：加入脂肪酸皂和膏化剂（如藻酸盐），然后将胶乳贮于大罐内，直至膏化层从乳清中完全分离出来，总固含量为 66%~69%。加入氨可以防腐，添加量一般为 0.70%~0.76%（质量），氨作防腐剂。这种胶乳的性质和用途同离心胶乳类似，只黏度较高，特别适用于刮胶操作。膏化胶乳根据保存剂的用量也分为高氨（HA-Cr）和低氨（LA-Cr）两类，前者的氨含量为按水相计在 1.6% 以上，后者则在 1% 以下。膏化胶乳对胶黏剂制造商没

有特别有吸引力的性能，从而一般也不被使用。

CV（恒黏度）胶乳在早期阶段用 0.15% 的羟胺盐处理，以防止贮存时硬化。因此它是一种黏度稳定级的橡胶。

各类天然橡胶体系有不同的防腐体系。如蒸发法胶乳可用氨或氢氧化钾防腐。离心法胶乳总是用氨防腐，或是只有氨，如高氨（HA）胶乳，或是和一种辅助防腐剂结合使用，如低氨（LA）级胶乳。LA 级胶乳是根据辅助防腐剂的类型进行分类的。表 2-7 为一些常用的防腐体系。

表 2-7 常用的胶乳及其防腐剂

胶乳种类	防腐剂体系	胶乳种类	防腐剂体系
热浓缩法	氨、碱 0.7% 氨	LA-BA	0.2% 氨 + 0.2% 硼酸
离心法		LA-TZ	0.2% 氨 + 0.05%
HA 法			TMTD + 0.05% ZnO

2.3.2 胶乳胶黏剂配方

天然胶乳是多分散性的，也即单个粒径变化相当大（0.01~5 μm ）。粒径绝大部分小于 0.5 μm 。由于天然胶乳粒径分布宽，在橡胶含量和黏度之间有一个很好的关系。也是由于这个原因，对于给定橡胶含量的天然橡胶胶乳的黏度比合成胶乳低。与其他高聚物一样，天然橡胶的分子量分布是不均匀的。因此，任何样品都有分子量分布范围，平均相对分子质量通常大约为 1×10^6 。凝胶的存在使部分橡胶不溶于良溶剂。

在新鲜无氨胶乳中，凝胶含量通常很低，从橡树流出后 14 天大约为 2%，到 2 个月时也许上升到大约 30%，而 4 个月时可达 40%~50%。市售胶乳在送到大多数国家的客户手中时，后一数字是有实际意义。在 CV 胶乳中，凝胶的形成受到很大抑制，从而导致较低的凝胶含量（5%~10%）和平均相对分子质量（ $\bar{M}_w \approx 6 \times 10^5$ ）。

普通天然胶乳的主要特性如下：高凝胶含量；高分子量；高内聚强度；低固有黏性；高自粘性；皂含量和其他非橡胶物质含量

低；高橡胶含量。

这些因素的相对重要性随用途而变。在某些情况下，某一两种特性对应用起决定性的影响。胶乳胶黏剂可以容易地分为两类：湿粘合型和干粘合型。湿粘合型胶黏剂在流动状态时涂于表面，干燥后形成粘合。这种胶黏剂的一个重要特征是机械因素在粘合过程中起重要作用。因此，整体性能如模量是很重要的。通常加入填料来提高胶黏剂的硬度和降低成本。为了形成粘合，有必要除去胶黏剂的水分，因此，湿粘合型胶黏剂仅适用于至少有一粘接面是吸水的场合，例如纸、皮革、混凝土和织物等。其典型例子是簇绒地毯的中介涂层、瓷砖胶黏剂和随后介绍的快粘胶。

干粘合型胶黏剂是在水分蒸发后再进行粘合的。为使两个粘接面接触，需要加压，因此，这种胶黏剂可归于压敏胶类。最简单的例子是干的天然胶乳薄膜。它只能与自身相粘，且要求两个表面都涂胶。另一极端是所谓的压敏胶，可粘各种表面。后一种情况目前研究较多，在随后的部分进行详述。在一些情况下，粘合是在胶黏剂部分干燥的条件下进行的。因为在这种状态下天然胶乳薄膜很容易结合。如果加入少量增黏树脂，在成膜阶段可允许水含量进一步减少。

在许多情况下，要求加入增稠剂来提高胶黏剂的黏度。如有厚填料或缝隙填补胶，或多孔基材用胶黏剂。有时使用天然材料，如刺梧桐树胶，酪素也有增加黏度并起稳定剂的作用。但是，现在更为普遍使用的增稠剂是合成聚合物如甲基纤维素和类似的衍生物以及聚丙烯酸酯。

(1) 快粘胶黏剂

这些胶黏剂在制鞋工业中的应用是将鞋垫和标签粘到鞋内。胶黏剂在湿态时使用，必须允许适当的定位时间，因此应该指压数秒。对多孔性基材，使用高橡胶含量（65%）的天然胶乳可具有适当的性能。基材吸入水分降低胶体的稳定性，以至于对手指的摩擦作用变得敏感。可通过加入少量增稠剂或水来调整水相的黏度以控制所要求的指压时间。尽管胶膜仍处于湿的状态，但是凝胶已具有

足够的强度使鞋内底保持于适当的位置，直到胶膜全干达到最大强度。皂的加入即使很少量，也会使胶乳变得太稳定，以致破坏快粘作用。这种用途的最佳材料是高含量的离心法胶乳，尽管膏化法胶乳具有高固含量，但是仍不具备快粘功能，这可能由于残存的膏化剂。普通浓缩胶乳加入 3~5 份（质量）的溶胀溶剂如甲苯，可以起到类似的作用。有效地增加非水体积分数，可类似高固含量胶乳。另一种方法，用解脲酶处理可降低胶乳的稳定性，而发现稳定性太低时可加入很少量的皂来调整。

(2) 自粘信封

当天然胶乳干燥时，一些溶解的非橡胶组分随着水分的迁移而被带到表面，完全干燥时即形成一层薄膜。这将会减少橡胶的表面黏性，以致生胶乳胶膜与其他表面压合时一般都不粘。可当胶膜与相似的表面压合时，非橡胶膜被转移，两个天然胶表面相接触面形成粘合，这是来自于天然胶乳膜良好自粘性的缘故。这一特性已导致自粘信封的发展。天然胶的高内聚强度提供了已封口信封的安全性，可确保不严重损坏该信封封口的情况下被打开。下面配方为一种自粘信封的基本配方。

配方（质量份）

60%天然胶乳	167
10%氢氧化钾溶液	0.2
50%二乙基二硫代氨基甲酸锌水分散液	0.5

干燥胶膜置露于空气中，必须加入防腐剂（也用作杀菌剂），以防止细菌的侵蚀。二乙基二硫代氨基甲酸锌可发挥这两方面的作用。有时会偶然发现一批胶乳没有足够的自粘强度，这时可加入少量的高分子量增塑剂予以克服，如加入 10 份 50% 的液体聚丁烯乳液。有时有必要改善对纸张的粘合以使信封撕破时才能打开信封，可加入 10 份聚乙酸乙烯乳液达到此目的而又不明显失去自粘性。

(3) 胶乳压敏胶^[18]

压敏胶黏制品自 1946 年问世以来，特别是近几十年来发展速度极快，仅 1967~1972 年间，全世界压敏胶黏带的产量就增加了

16 倍，迄今为止，仍以 10% 的速度在增长。我国在 20 世纪 80 年代初开始大批量生产压敏胶黏制品。适用于压敏的胶黏剂是在干态条件下能显示很强的黏性，而且柔软得足以能在低压下变形，以便取得良好的表面接触，但又要求它具有足够的粘接强度，以便承受负荷。随着压敏胶黏制品的发展，人们开始注意到天然橡胶具有独特的性能，其中最重要的是干粘性，同时由于天然橡胶具有较高的分子量，橡胶分子间内聚强度较高。这些特性使天然橡胶成为生产压敏胶黏制品的主要胶料。虽然天然橡胶有良好的自粘性，但是对于胶黏剂来说，它的固有黏性是低的。众所周知，压敏胶要求有良好的黏着性，这可通过配入增黏树脂来得到。以固体橡胶为基料的溶液胶黏剂，其制备工艺已很好地确立。为了利于溶解等，通常要求除去凝胶和降低分子量。通过塑炼即可达到这种目的，但是胶乳是不可能用塑炼来达到目的的。从配方的观点看，将其他组分以分散体形式加入，不塑炼也是可以的，但是不塑炼对成品胶黏剂有某些影响。

一般来说，对于给定的组分，胶乳胶黏剂将会具有较高的内聚强度，也具有较低的黏性。为了达到相同的粘接强度，就要求较高的接触压力或较长的接触时间。这是由于高分子量和凝胶相赋予胶黏剂较高模量和高回弹性，以至胶黏剂缺乏柔顺性并更难达到与粘接面的良好接触。因此，和固体橡胶制备的溶液胶黏剂相比较，胶乳胶黏剂要求使用较软的增黏树脂，而且树脂的用量也较大。CV 胶乳较低的凝胶含量分子量反映出在低接触压力下所测黏性逐渐增加。这种倾向通过化学改性可进一步提高。某些具有不同分子量分布的胶料会出现特别令人感兴趣的现象。它们本身具有的固有黏性，无需加入增黏树脂即可具有压敏胶黏剂的性能。这些胶料可与普通胶乳共混以改进内聚强度，与树脂共混以改善黏性或剥离强度。如有必要，可与普通胶乳和树脂共混。

增黏树脂必须以水分散体的形式加入胶乳中。虽然目前对树脂分散体的选择不如固体树脂那么广泛，但市场仍有供货。树脂胶液小粒径是重要的，最好是小于 $1\ \mu\text{m}$ 。因此，配制树脂分散体要求

相当好的专业技能。大粒径分散体可导致黏性降低和延缓胶黏膜中橡胶和树脂之间的平衡。用于天然胶的最常用树脂是以松香酯为基料的。根据胶黏剂性能的要求，可掺入便宜的合成烃类树脂。通常必须加入表面活性剂以保持胶体的稳定性。选择表面活性剂要仔细考虑，因为它们会迁移到表面而影响黏性。

下面配方主要用于塑料胶黏带（质量份）

天然橡胶	60~70	丁苯橡胶	40~30
萜烯树脂	80~100	防老剂	0.5
溶剂汽油	700~1000	苯或甲苯	0~300

压敏胶黏剂历来以有机溶剂型聚合物溶液为主要材料，天然橡胶就是一种主要胶料。溶剂型天然橡胶基压敏胶的主要优点是粘接强度高、抗蠕变性强和防老化性较好。国内常见该类胶黏剂为JY-7，KR压敏胶，YH-710等。从20世纪80年代以来严格的环保要求和石油危机的冲击，使西方发达国家开始致力于胶乳型压敏胶的开发研制。胶乳型压敏胶黏剂与溶剂型化较，具有如下优点：①减轻污染和毒性的危害；②减少工厂火灾的危险；③在涂布的黏度范围内，有较高的固体含量，而且流动性、润湿性良好。溶剂型压敏胶在我国虽仍居统治地位，但随着人们环境意识的进一步加强，水基乳液型应用市场将会越来越广泛。天然胶乳具有粘接适应面广，胶层弹性良好，粘接强度高，原料来源方便、无毒、安全及无污染等一系列优点，使其在压敏胶黏制品方面得到广泛应用。美国等许多国家都有多种配方的天然胶乳压敏胶黏剂出售。

天然胶乳压敏胶的一般组成如下。

成分	质量份	成分	质量份
天然胶乳	100	防老剂及其他	1~10
增黏树脂乳液	40~120		

外科用胶黏带胶黏剂配方

成分	质量份	成分	质量份
天然胶乳	100	羊毛脂	20
松香脂和松香甘油酯	100	氧化锌	50

增黏树脂主要用于提高胶料对被粘物及胶黏带基材的黏附力。常用的增黏树脂包括天然树脂，如松香及其衍生物、萜烯树脂、蒽烯树脂、古马隆树脂等；合成树脂，如酚醛树脂、醇酸树脂等。增黏树脂乳液的制备和使用是非常关键的，必须考虑的因素包括：增黏树脂的种类，分子量和极性，乳化方法，所得乳液的粒度，粒度大小、均一性，稳定性。据报道，常用于溶剂型橡胶压敏胶的增黏树脂如松香及改性松香酯、萜烯树脂等皆可进行乳化后用于胶乳系统。成熟的乳化方法包括反转乳化法、高压乳化法、自乳化法和聚合同时乳化等。

当然，天然胶乳用于压敏胶时，也存在某些不足，如：①胶乳干燥后胶层过于柔软，粘接强度受到较大影响；②由于天然胶乳分子量过大而导致初黏性（触变性）较差，耐水、耐潮等性能欠佳；③橡胶分子欠缺极性官能团，对强极性基材，如木材、玻璃等粘接性能不太理想。

针对上述不足，可用不同的方法进行改性，如下。

① 解聚 部分解聚了的天然橡胶胶乳与未解聚的胶乳配合使用，调节初黏力、剥离力和持黏力之间的相互平衡。解聚的方法较多，有使用羟胺的，有用过氧化物的，也有用空气中的氧气进行解聚的。

② 接枝 天然胶乳可与其他单体或活性高分子接枝共聚。比较成熟的方法是与甲基丙烯酸甲酯（MMA）的接枝共聚，国外已有商品出售，如 heveaplus MG，据报道，MMA-NR 较天然胶乳性能改善明显。

③ 混合 与其他树脂胶乳混用，如与丁苯（SBR）胶乳的混用等。研究表明，只要合成胶乳的稳定体系能与天然胶乳互混，改性便能顺利进行。

另外，应该引起注意的是胶乳系统本身所具有的缺陷，如易凝胶、干燥速率较低、亲水性基材有被溶胀的趋向等。但随着天然胶乳胶黏剂改性的进一步深入，上述不足必将得到弥补，胶黏剂性能将更加完善，其应用范围也将进一步拓宽。

李晋^[19]使用过氧化物使天然胶乳降解，然后加入增黏树脂乳液及其他助剂制成压敏胶，用于保护性牛皮纸胶带的生产，效果良好。

增黏树脂乳液的配方（质量份）

氢化松香甘油酯	100	甲苯	20~30
乳化剂 1	4~8	水	120~140

软化剂乳液的配方（质量份）

羊毛脂	20~30	乳化剂 2	1~2
乳化剂 1	1~2	水	50~80

防老化剂分散体的配方（质量份）

防老剂	10~20	氢氧化钾	0.1~0.4
酪素	1~3	软水	15~20

天然胶乳的降解配方（质量份）

天然胶乳（60%）	100	防老剂分散体	2~4
过氧化氢	1~3	酪素	0.5~1.5

压敏胶的制备配方（质量份）

降解天然橡胶胶乳	100	软化剂乳液	5~20
增黏树脂乳液	50~120	水	适量

搅拌下将增黏树脂乳液和软化剂乳液慢慢加到降解天然橡胶胶乳中，加完后加适量水调至适于涂布的稠度。该压敏胶用牛皮纸保护膜效果良好。但同时也显示该压敏胶的黏力还不足用于 OPP 胶带，只能限于纸制品胶带，性能还有待于提高。

压敏胶黏制品——压敏胶带、压敏标签、压敏片材，早已发展成为胶黏剂中的一个独立分支。我国压敏胶黏剂制品起步晚，与发达国家之间差距大，为了尽快赶上世界先进水平，加强压敏胶黏剂的研究与开发是非常必要的。

（4）瓷砖胶黏剂

瓷砖胶黏剂的大部分市场为以聚乙酸乙烯乳液为基料所配制的胶黏剂所占领，但是，仍有以天然胶乳作为基料的，特别是在潮湿条件下使用的胶黏剂。以下两个配方就是此类。

配方 1 (质量份)

烃类树脂 (60%甲苯溶液)	167	60%天然胶乳	167
油酸	3	纤维素增稠剂	3~4
5%氢氧化钾	15	水	10
15%酪素	20	50%ZDC	2
65%陶土浆	232.5	10%硫脲溶液	10

配方 2 (质量份)

6505 陶土浆	232.5	纤维素增黏剂	3~4
浅色液体古马隆树脂	100	50%ZDC	2
聚氧乙烯硫酸盐稳定剂 (30%活性物)	15	10%硫脲溶液	10

瓷砖胶黏剂比大多数其他用途的胶黏剂要求硬些,这一效果可通过加入陶土填料而得到。陶土还可降低胶料成本及赋予沟缝填补性能。虽然通过陶土含量增加至 250 份可进一步降低成本,但是胶黏剂的性能将降低。树脂可起到改善粘接强度和耐水性的作用。

由于高填料含量,故加入适当的胶乳稳定剂是必不可少的。纤维素增稠剂能阻止水进入混凝土或其他微孔材料,有助于涂布。二乙基二硫代氨基甲酸锌可起到抗氧化和杀真菌的双重作用,但是在不利的条件下建议加一些其他的生物杀虫剂。

各组分应按所列的顺序混合。将树脂和油酸溶于溶剂中并令其冷却,然后加入碱和酪素溶液,随后加入陶土浆、胶乳和其他组分。最初陶土浆形成的是油包水分散液,在加入陶土浆或胶乳的后阶段转变为水包油分散液,加入增稠剂达到所要求的黏度。应该注意的是,按传统工艺把树脂和填料加入到稳定的胶乳中,得到较低的粘接强度,涂布性能也较差。本配方在瓷砖和混凝土之间以 50 mm×50 mm 搭接粘合,浸水 7 天后的湿试验剪切力为 440 N。用市售 PVA 基胶黏剂作类似的试验,瓷砖浸水后慢慢脱开。配方 2 是比较便宜、无溶剂的混合物。配方中使用液体古马隆,在搅拌下直接分散到陶土浆中。

下面配方 (质量份) 是类似的胶黏剂,用于聚氯乙烯地板与混

凝土的湿粘合。

萜烯酚醛树脂	100	60%天然胶乳, HA 或	167
浅色液体古马隆树脂	50	LA-TZ 型	
芳香烃油	50	10%氢氧化钾溶液	40
油酸	22.5	15%酪素溶液	20
溶剂	25	水	75
50%二乙基氨二硫代基	4	陶土	100
甲酸锌分散体		纤维素增稠剂	根据需要

这种情况下, 要求较软的胶黏剂以及较大的抗剥离力。为此, 应减少填料用量而增加树脂用量(树脂也改善黏性)。加入油类可增加柔性。要保留一些填料以获得填缝性能, 因为基材会有些不平。制备方法与配方 1 极为相似。树脂、油和油酸在加热下溶于溶剂, 然后冷却。在搅拌下将碱及一半酪素加入溶液, 随后加水。将剩下的酪素加到胶乳中, 而后再加入混合物中。陶土可以干状直接加入或用一些水先浆化再加入。聚氯乙烯片之间以 75mm×35mm 的搭接粘合。粘合老化 7 天后的剪切力为 300N, 剥离力为 19N。

(5) 可复封胶黏剂

这是一种信封胶黏剂, 具有能够使信封数次封上和打开的特点。其主要要求是能够对纸或其他材质有良好的粘接力和良好的内聚强度以使胶黏剂在信封打开时不被损坏。由于胶黏剂涂于每个粘接面, 有较低的黏性就足够了。下面配方实例(质量份)具有这一特性。

LA-TZ 胶乳 (60%)	111	Dresinol 902, 45%TSC	220
LR-Revultx (60%)	56	(Hercules)	
10%氨水酪素	20	Devolite 陶土	40

建议使用高度芳香结构的树脂, 它们能促进对难粘材料的粘合而不赋予太高的黏性。陶土和预硫化胶乳可改善内聚强度并控制表面黏性。

快粘性和内聚强度的平衡可通过改变未硫化胶乳和预硫化胶乳的比例来改变。预硫化胶乳在预硫化后应澄清。例如通过离心除去过硫化组分。这样可防止胶黏剂发生后硫化, 避免黏性降低太多。

(6) 簇绒地毯中介涂层

簇绒地毯是用环状纱线制造，使绒线穿过织物形成绒面。涂布一层所谓中介涂层或初层背衬（Primary backing）胶黏剂将绒线定位到地毯背衬。在带有第二层背衬的地毯中，通常也用这种胶黏剂粘合一层，如打包麻布的织物层，以改善地毯的结构稳定性。现代实际使用中，这些胶黏剂是非硫化混合物。

配方（质量份）

60%天然胶乳，LA-SPP	167	10%硫脲溶液	10
25%表面活性剂溶液	3	50%防老剂分散体	2
焦磷酸四钠	1	抗泡剂	根据需要
水（加至72%~75%固含量）	根据需要	10%增稠剂溶液（聚丙烯酸酯）	4
填料	400		

此例适合于与天然胶乳一起使用。由于胶黏剂主要靠机械作用，故要求胶黏剂具有高模量。这可以通过高填充的增强效应来达到。在进一步增强的配方中加入30份MG 49胶乳可以改善粘接强度。在一些要求手感软の場合，通过将填料量降低到大约100质量份来满足要求。

因为低氨胶乳（LA-TZ）有较高的固有机机械稳定性，这是比较好的胶乳。较好的表面活性剂是具有聚醚（8~10醚单元）的烷基苯基聚醚硫酸盐。它们可抵抗填料中可能存在的多价阴离子。硫脲和普通的防老剂配合使用可获得良好的耐老化作用。对于要求作100℃以上老化试验，所使用的普通防老剂应是对苯二胺类，如UOP 26。焦磷酸钠有助于填料的分散，对机械稳定性也有有利的作用。

混合物组分应该按给定的顺序加入，边搅拌边加入填料以避免胶乳局部脱水导致形成凝固胶乳，根据要求加入增稠剂调节黏度，并且避免因混入空气而发生的不均一性，因此最好是在空气排完后进行增稠。这种中介涂层给予表面拉簇绒的粘接强度为60N或者更高。

(7) 其他非硫化胶乳胶黏剂

胶乳胶黏剂广泛用于制鞋工业，例如快粘胶黏剂已经介绍过。

60%天然胶乳 (LA-TZ 型) 167 份

50%二氧化钛分散液 10~20 份

此例应用于帆布制鞋业。将帆布鞋帮浸入天然胶乳槽中，浸入深度大约为 2cm，然后干燥。形成的胶膜渗入帆布中，产生机械粘接力并且提供对胶底具有良好搬运强度的表面，在随后的硫化中粘接在一起。由于鞋底混合物中的硫化剂可扩散到粘接面，因而胶黏剂配方中无需加入硫化剂。

胶鞋用天然胶乳参考配方 (质量份)

胶乳 (干胶含量)	100.00	甲醛 (40%)	2.50
氧化锌	0.47	平平加-120	0.20
硫黄	0.71	色料	0.5~1
防老剂 D	0.72	扩散剂 NF	0.095
防老剂 DNP	0.70	干酪素	0.163
促进剂 TMTD	0.71	蒸馏水	135.382
渗透剂 JFC	1.666		

上述配方的使用工艺条件：浸渍时间 6~8s；干燥温度 70℃左右，干燥时间 15~20min；硫化条件为 130~134℃，60min。

胶乳在制鞋生产的另一用途是皮革的粘合。在鞋帮进行绷植时通常需要临时支撑定位，要求胶黏剂具有良好的自黏性。由于一些皮革含有重金属，尤其是铬，因此需要防护措施防止促进氧化降解，否则可能引起橡胶过分软化，并且通过渗透导致皮革毁坏。对于未硫化橡胶胶黏剂最好的防护体系是以金属络合剂例如 EDTA 和二乙基二硫化氨基甲酸锌为基料。对于涉及较大面积的更敏感的应用，如时髦女靴，预硫化胶乳是较理想的。下例为用于此方面的胶黏剂配方 (质量份)。

60%天然胶乳	167	防老剂	1
EDTA, 20%溶液	2.5		

汽车内部装饰用浅色或不沾染的抗老剂的胶乳是方便可靠的。该装饰物多数是纤维，从而渗透会产生严重的缺陷，因此要求加入一些增稠剂和增黏剂。下面的例子就是用于满足这些性能。

配方（质量份）

60%天然胶乳	167	50%陶土分散体	100
5%甲基纤维素	40	50%古马隆-茚分散体	20
50%防老剂	4		

胶乳混合物用作各种金属容器的密封剂，包括普通的金属罐头容器、圆桶和加压的气溶胶罐。胶乳可用于端板的湿涂层，然后干燥和交联。当端板合到罐体上时，该胶乳涂布层起密封的作用。用于食品包装时，应仔细选择配方，并应选择以 HA 胶乳为基料的配方。在食品包装应用中应保证胶乳混合物符合当地的法规。下面是一个实例。

配方（质量份）

60%天然胶乳，HA 胶	167	66%陶土浆	167
10%酪素水溶液	10	5%增稠剂溶液	5
50%食品级防老剂分散体	2		

这些原则也用于瓶盖软木胶黏剂。这些胶黏剂用于瓶盖软木的封闭以确保软木表层上的薄胶层与液体表面相接触的上蜡纸或与金属盖有严密的封闭。下述配方是用于此目的材料。它不含填料，但含有防腐剂，主要由于它不与生物活性的液体直接接触，但可能会生霉。

配方（质量份）

60%天然胶乳	167	40%甲醛水溶液	5.10
杀真菌剂	0.2	松香脂分散体	10
25%酪蛋白酸铵水溶液	11.2		

(8) 硫化胶乳胶黏剂

硫化胶乳胶黏剂主要用于织物、小地毯以及类似的产品，例如鲁鬃海绵的生产中。类似的许多其他胶乳的应用，可用超促进剂进行硫化。这些材料在碱性分散体中应是稳定的，虽然它们不一定被碱所活化。因为如果所用的碱性物质是氨水，通常在干燥或硫化的初期就挥发掉。硫化剂，如硫黄、氧化锌以及不溶性促进剂必须制成水分散体，使用阴离子表面活性剂容易得到 50% 固含量的分散体。此类分散体可用球磨机制备，也很容易从专门供应商买到预先

制好的分散体。可溶性促进剂可以溶液形式直接加到稳定的胶乳中，但是，这种溶液比制成分散体具有更短的使用期。

为了在室温下进行硫化，通常要配合使用促进剂，而且通常使用几种促进剂并用。促进剂有下列几种。

① 巯基苯并噻唑锌盐（ZMBT）和二乙基二硫代氨基甲酸二乙胺（DDCN）。前者用量约 1.0 份，配成稳定的分散液，而后者用量约为 0.5 份，配成水溶液形式，还需加入约 1.5 份的硫黄。在此配方中不宜使用固碱，仅氨稳定的胶乳是合适的。

② 巯基苯并噻唑二硫代物（MBTS）和二乙基二硫代氨基甲酸锌（ZDC）。这两种材料均以 1.0 份的分散液加入，硫的用量约 1.5 份。

③ 二乙基二硫代氨基甲酸二乙胺（DDCN）和异丙基黄原酸钠（SPX）。以溶液的形式加入，如配方中有固碱存在则不可能使用。

④ 二甲基二硫代氨基甲酸钠，以 10% 的溶液使用。

⑤ 乙基苯基二硫代氨基甲酸锌。

⑥ 丁基黄原锌，这种物质按 1.0 份与二苯基胍或者其他胍类或脒类促进剂也按 1.0 份一起使用。

⑦ 双五亚甲基秋兰姆四硫化物是特别推荐用于胶乳化合物的秋兰姆，用量为 1.5~3.0 份。

通常最有效的促进剂有二丁基氨基甲酸锌（ZBUD）和噻唑类如巯基苯并噻唑锌（ZMBT）。同时这些促进剂大多数也是杀菌剂，因此不需要在硫化胶黏剂中另加特殊的试剂。典型用量为 1~1.5 质量份硫。使用二硫代氨基甲酸钠会稍微增加活性。由于干燥烘箱的温度与普通硫化体系相适应，在多数情况下需要室温硫化体系，随干燥阶段的进行而发生硫化。对这些情况，普通的氨基甲酸盐、氧化锌和硫等体系是可满足的，例如每一种用量为 1 质量份。如需要，可加入 1 质量份 ZMBT 以提高模量。

应该认识到，许多胶乳硫化体系在湿胶乳中比干胶膜中更活泼。胶乳在 1~2 周内会发生预硫化，尤其是在高环境温度的地区。

这样胶黏剂的特性会发生改变，例如即使有增黏树脂存在黏性也会降低。要想延长贮存期，有必要把配合剂分作两部分，将促进剂和硫分开。作为替换的办法，可使用以二苯基氨基羧酸锌为基料的促进剂，因为它在氨基保护胶乳中活性较小。

在机械作用对粘合有重要作用的情况下，通过硫化来提高模量是有用的，因为为了提高刚性而加入填料的量可以减小。有时使用填料来降低成本，但填料用量应有限制，对于要求较高性能的用途，通常使用硫化胶黏剂。下面是实例，适用于可洗小地毯和浴室垫子的背衬。

配方（质量份）

60%天然胶乳，LA-TZ型	167	50%二乙基氨基羧酸锌分散体	2
25%表面活性剂溶液	3	50% 2-巯基苯并噻唑锌	2
填料（如重质碳酸钙）	50	50%防老剂分散体	2
50%氧化锌分散体	6	10%增稠剂溶液	根据需要
50%硫分散体	4		

非织造布通常用涂胶黏剂或浸渍胶黏剂的均匀纤维网片来制备。天然胶乳的许多市场已被特种合成聚合物分散体所取代，但是，对于机械性能，特别是回弹性很重要的场合，仍选用天然胶乳。

下面的配方是用于此目的普通配方。

配方（质量份）

60%天然胶乳	167	50% 2-巯基苯并噻	1.5
20%稳定剂溶液	2	唑锌分散体	
50%硫分散体	4	50%防老剂分散体	2
50%二乙基氨基羧酸锌分散体	3	50%氧化锌分散体	6

上述配方用软水或蒸馏水根据需要调整其固含量，在120℃热空气下硫化3~8min。合适的稳定剂是硫酸化烷基苯聚醚表面活性剂。由于非织造布经常使用废纤维，因此，所用的防老剂对有铜存在时有良好的防护作用。

天然胶乳也选作浸渍橡胶的动物鬃毛/椰子壳粗硬纤维制品粘料。对用作包装和室内装潢材料，回弹性是特别重要的。下述两配

方是用于此目的，只是硫用量不同。

配方	动物毛发/质量份	椰子纤维/质量份
60%天然胶乳	167	167
25%稳定剂溶液	4	4
20%氢氧化钾溶液	2	2
50%防老剂分散体	3	3
50%二乙基氨羧酸锌分散体	2	2
50% 2-巯基苯并噻唑锌分散体	3	3
50%硫分散体	8	5
50%氧化锌分散体	10	10
水（加至 50%~55%固含量）		根据需要

一些硫与动物毛发结合后，需要进行额外的硫化，以获得低压缩变形和良好回弹性。中等硫用量适于毛发/椰子壳硬纤维混合制品。根据不同的最终用途，掺和量可为纤维质量的 10%~100%。喷胶纤维垫应于 60~70℃干燥，并在 100℃热空气中硫化 30 min。低氨胶乳具有更好的机械稳定性，为了保护用于粘合交叉纤维的薄胶膜，需要使用有效的防老剂。

硫化胶乳胶黏剂也用于乳胶手套的植绒胶黏剂中。

配方（质量份）

60%天然胶乳	167	50%防老剂分散体	2
20%稳定剂溶液	2.5	50%氧化锌分散体	2
10%氢氧化钾溶液	2	抗泡剂分散体	0.1
50%硫分散体	2	10%增稠剂溶液	根据需要
50%二乙基氨羧酸锌分散体	2		

采用凝固剂浸渍方法生产乳胶手套。模具浸于硝酸钙溶液后留下一层凝固剂。当模浸于适当的胶乳胶料，就形成一层胶乳凝胶，再经干燥和硫化后取下。家用手套通常具有植绒内衬，以赋予柔软温暖的手感，而且也很易套戴。植绒还能直接用于胶乳凝胶上，因此要使用湿胶乳中间层。对于植绒粘合，胶黏剂必须是流体，而且是用非离子表面活性剂稳定胶黏剂以防止钙离子的凝胶作用。加入增黏剂使黏度增加以使有足够的胶黏剂附着在凝胶上，以达到固定植绒的目的。

2.3.3 天然橡胶溶液胶黏剂

这一类胶黏剂使用固体橡胶为主体材料，将其溶于溶剂制成简单溶液便是有用的胶黏剂。然而，工业胶黏剂比较复杂。一般需根据用途通过仔细配合助剂和溶剂才可得到合适的产品。这里介绍目前使用的主要助剂。

① 增黏树脂 为了使胶黏剂的干燥表面有永久黏性或在溶剂挥发后至少保持黏性较长时间，这里使用增黏树脂是有利的。各种天然树脂及其衍生物如松香、松香和松香酯、萜烯、古马隆和古马隆-茚等已被应用。合成石油树脂也广泛使用，但通常是与来源于生物资源的树脂配合使用。

② 软化剂 除非过度素炼，否则橡胶用起来可能太硬，因此要使用软化剂，例如用于外科橡皮膏中的羊毛脂，以及液体聚丁烯。

③ 补强剂 为了提高不饱和橡胶胶黏剂的粘接强度，应选用炭黑作补强剂。炭黑必须在橡胶溶解于溶剂前加到密炼机或二辊开炼机内与橡胶一起混炼。当然，这样会提高橡胶胶黏剂的刚度，可以加入一些软化剂以平衡补强剂的影响，尽管这样做可能会给胶黏剂性能带来相反的效果。过去经常采用全胎再生胶来加入炭黑，但是，正如前述这种方法的应用已在减少。使用多官能异氰酸酯可得到不同类型的补强，因为这样做会产生一定的交联。合理的做法是加到可硫化溶液胶黏剂中。但是，其对胶黏剂的配方和性能的影响存在差异。像可硫化溶液胶黏剂一样，那些用异氰酸酯补强的胶黏剂应作双组分提供，在使用前再混合。可是，现在的情况是一个组分和典型非硫化溶剂胶黏剂在成分上是相同的，而另一组分则是普通的异氰酸酯溶液。此外，硫化总是在室温下进行的。异氰酸酯容易与水和其他带有活泼氢的化合物反应，因此，应尽量使用无水溶剂，特别避免使用槽底烃类溶剂。当使用混合溶剂时，应忌醇类。在橡胶制备或素炼期间，偶然带入的少量羟基，通过异氰酸酯，使天然橡胶发生交联。异氰酸酯也可以与涂胶黏剂的基材料起反应。氯化橡胶也是天然橡胶胶黏剂可采用的补强剂，可以改善各种胶黏

剂配方的内聚强度和对许多材料的粘接强度。

④ 防老剂 对天然胶而言，除了外科应用外，用 1 质量份防老剂或按供应商所推荐的份数即可满足要求，应仔细选择防老剂。并牢记防老剂迁移到基材上的可能性。

⑤ 填料 除炭黑外，用于溶液胶黏剂配方中其他的填料作用都不大。少量陶土或重质碳酸钙有时用于控制黏度，但通常是用混合溶剂达到此目的。此外，氧化锌也传统用于外科橡皮膏和胶带。在需要某些填缝性能时，也加重质碳酸钙或陶土。可是，溶液胶黏剂大体上不是良好的缝隙填料。

在制鞋工业中天然橡胶被广泛用作轻质防水鞋，工农业用胶靴及布帮胶底鞋等。用作鞋用胶黏剂的固体天然橡胶主要是烟片胶及氯丁橡胶，近年来也有其他的材料在研究中。烟片胶或绉片胶极易溶解于苯、汽油中，再加入适量增黏剂，配成粘补普通胶鞋、车内胎的胶液，使用十分方便。普通配方如下。

配方（质量份）

烟片胶或绉皮胶	100	甲苯（120° 汽油）	500~1000
松香	3~5		

制备方法是先将生胶切成小块，然后在开放式炼胶机上破丝，破丝后的烟片按配方比例加入溶剂，5~6h 后就能全部溶解。也可以不破丝直接将烟片剪成碎块，用溶剂浸泡 24h 以上也能成均匀胶液，但胶接效果略差。

将天然橡胶进行塑炼，再加橡胶辅料进行混炼，混炼胶加溶剂配制成胶液。这种胶液按用途不同可配制成黑色的（称作黑胶浆）和本色的（称作白胶浆）。黑胶浆主要用于硫化皮鞋、模压皮鞋及胶鞋生产中，粘中底胶、刷边胶、粘外围条及外底胶^[20]。

配方（质量份）

天然胶	100.00	氧化锌	5.00
硫黄	2.30	松香	2.00
促进剂 M	0.90	硬脂酸	1.00
促进剂 D	0.45	碳酸钙	20.98
促进剂 DM	0.20	色料	0.5~1

上述混炼胶时不加硫黄，混炼胶用 4 倍的 120 号汽油作溶剂制成胶浆，待使用前加入硫黄粉并搅拌均匀。

在胶粘皮鞋绷植复帮中可使用粘合保持时间较长，在溶剂型胶黏剂中相对而言毒性较小的白色或浅灰白色天然橡胶胶黏剂。另外白胶浆也用作布面胶鞋的围条与鞋面布、鞋面布与鞋面布等。白胶浆可配制成单组分胶浆和双组分胶浆，通常气温在 15℃ 以上用双组分胶浆，使用时将两组分胶浆按 1:1 配合，以防止胶浆在存放期交联硫化。

配方	单组分胶/质量份	双组分胶/质量份	
		甲组分	乙组分
天然胶	100	100	100
氧化锌	7	7	7
古马隆树脂	5	5	5
促进剂 M	2		4
促进剂 D	1		2
促进剂 TMTD	1		2
硫黄	2.8	5.6	
120 号溶剂汽油	400	400	100

为增强胶浆的粘接强度，使用时可加入 3%~10% 淡色聚异氰酸酯胶。

感光胶卷的胶片与轴芯的连接一般采用两种方式：①挂钩式；②粘贴式。过去生产的 135 和 120 胶卷一般采用挂钩式。挂钩式存在着许多不足，如胶卷与轴芯连接处易于脱钩，且有些胶片末端断裂，造成使用上的不便。随着高分子化学的发展，美国柯达公司率先将压敏胶黏带制品应用于 135 胶卷上，这种胶贴式先进工艺的应用使整个胶卷生产流水线生产速度大大加快。而且胶片与轴芯的连接更牢固，不会产生脱落与断裂现象，使得胶片严整度、美观性都有极大提高。1992 年福建省轻工业研究所完成了 1[#] 粘纸的研制与应用的课题。经过两年多试验工作，采用国内原料生产出中试产品，经厦门福达感光材料公司生产线上实际应用，胶卷合格率达到 95% 以上，完全满足该厂引进的柯达全自动卷线机的生产使用要

求，填补了我国国产彩色胶片整理所需的特种胶黏带的空白，质量达到国际同类产品的先进水平。陈元正^[21]选择了以橡胶弹性体为主体与丙烯酸酯单体进行接枝共聚，再添加适量的增黏剂、交联剂、填料、抗氧剂、防静电剂等。

原材料	质量份	原材料	质量份
天然橡胶	34	填料 1	8~13
氯丁橡胶	6	填料 2	13~20
丙烯酸酯单体	12~20	交联剂	2
引发剂	0.9	抗氧剂	1.5
增黏剂	60	防静电剂	1~1.5
增塑剂	4.0	溶剂	500

将天然橡胶与氯丁橡胶素炼后，和溶剂投入反应设备中。开启搅拌至两种橡胶混溶均匀，升温至 75℃；加入适量的丙烯酸酯单体，通 N₂ 约 30min，加入 BPO 引发剂，控制一定温度与转速，反应 4~5h，降温至 50℃，加入终止剂，搅拌 30min 后，分别加入增黏剂、交联剂、无机填料、抗氧剂、防静电剂等，继续搅拌 5h，过滤，除去杂质，静置、消泡，即为便于涂布的黏稠状压敏胶。按上述三元共聚的合成工艺路线制备的压敏胶其性能完全可满足胶片粘贴的生产需要。

烟片 1# 胶制得的胶浆具有较高的剥离强度，但硫化后露在围条外面的胶浆发黏。通用型氯丁胶虽然能克服胶浆硫化且露在围条外和刷浆时滴在大底上的胶浆发黏这一不利因素。但通用型氯丁胶在油中不溶解，虽然可以溶解在乙酸乙酯中，由于乙酸乙酯毒性大，刷浆后干燥过快给工艺上带来一些困难。为了改善天然橡胶、氯丁橡胶单独使用时带来的上述缺点，在保证附着力符合国家标准的前提下，使硫化后汽油浆不再因发黏污染鞋面，鞋与鞋相互粘连而影响产品质量，刘玉巧^[22]采用氯丁胶和天然胶并用进行试验。结果表明采用 70% 天然橡胶与 30% 氯丁橡胶并用制备的汽油浆在 10% JFC 的作用下不仅解决了长期以来汽油浆发黏问题，而且从经济效益上也是一种较为理想的布面胶鞋热硫

化胶黏剂。

氯化橡胶具有优良的耐化学腐蚀性、良好的黏附性和贮存稳定性。含氯量约为 60% 的氯化橡胶溶于芳烃和氯烃等有机溶剂后即可用作极性橡胶和金属材料粘接的胶黏剂，经改进后也能粘接天然橡胶与钢。其胶膜耐酸、碱和海水，但不耐芳烃和油类。若在氯化橡胶中加入树脂、改性剂和增塑剂可提高粘接性能和扩大使用范围。用酚醛树脂、醇酸树脂、氯化聚烯烃、芳香族亚硝基化合物及邻苯二甲酸二丁酯等改性，可显著地提高氯化橡胶胶黏剂的黏附性能，并能用于非极性橡胶与金属的粘接。

配方（质量份）

氯化橡胶	100	2,5-二亚硝基对甲基异丙苯	10
聚 2,3-二氯-1,3-丁二烯	30	甲苯	300

此配方用于天然橡胶与钢的粘接，经硫化后 90°剥离强度可达 35.77 N/cm；不含亚硝基的同组分胶液仅 15.19 N/cm。氯化橡胶除单独用作胶黏剂外，还大量用来改性氯丁和丁腈橡胶胶黏剂，可提高粘接强度，高温蠕变以及其他性能。

随着人们环保意识的增强，对胶黏剂的无毒性要求日益提高，传统的乒乓球拍用胶黏剂为氯丁橡胶胶黏剂，其溶剂为甲苯，有一定气味和毒性，现在国际比赛中已禁止使用。因此，用无毒型乒乓球拍胶黏剂替代传统的氯丁胶黏剂已成为必然趋势。国外该领域已有定型产品，但价格较高。卢秀萍等^[23]用天然橡胶为基材，研究橡胶、溶剂、增黏剂的品种及用量等因素对胶黏剂各种性能的影响，筛选出最佳配方，以替代进口乒乓球拍用胶黏剂。研究所得样品与国外同类产品相比，具有粘接强度高、黏度基本相同等特点。

我国从 20 世纪 40 年代开始，氯丁橡胶胶黏剂一直沿用作为皮鞋冷粘型胶黏剂。由于我国氯丁橡胶产量少，且适用于胶黏剂的就更少，因此国内绝大多数皮鞋生产者和胶黏剂生产厂商一直使用昂贵的进口氯丁橡胶。陈美等^[24]应用 ENR 代替氯丁橡胶制备皮鞋冷粘型胶黏剂，降低胶黏剂生产成本。

基本配方

组成	质量份	组成	质量份
ENR	100	氧化锌	5
硫黄	2	防老剂	1.5
促进剂	1.5	树脂	40~50
氧化镁	10	辅助剂	适量
溶剂	600		

炼胶是影响 ENR 胶黏剂质量的重要环节。由于 ENR 是采用天然胶乳经化学反应制得，对热很敏感，所以在炼胶时要特别注意控制炼胶机辊的温度。当胶片炼至一定可塑度后，机辊中心要通入冷水冷却降温，以保持 60℃ 为最佳，直至出片，才能获得良好的溶解度和粘接力。将炼出的胶片剪成 1~2cm 宽的条状胶片或方块胶块，然后放进装有事先溶解有树脂的溶剂的瓶中，一边搅拌，一边进料。若冬天气温太低，溶剂需事先加热至 40℃ 左右。在使用前需加进 35% 固化剂。结果表明 ENR 胶黏剂无论粘合皮-硫化胶还是人造革-硫化胶，其剥离强度均高于国家标准指标，且其初黏性能好，符合皮鞋冷粘的工艺要求，颜色与氯丁胶胶黏剂相似，符合要求。因此它可大幅度降低胶黏剂生产成本，具有显著的社会效益和经济效益。

马宏伟等^[25]以天然橡胶和丁苯橡胶为主体， α -萘烯树脂为增黏剂，并配以其他助剂制备 PVC 压敏胶黏带，研究了压敏胶黏剂的工艺、配方、性能和影响因素。

配方（质量份）

天然橡胶（一级烟片胶）	75~85	氧化镁	2~3
		氧化锌	4~6
丁苯橡胶（SBR-1502）	15~25	防老剂 RD	0~3
萘烯树脂	80~90	硫化促进剂 DM	0~0.2
2402 酚醛树脂	15~20	120 号汽油	600 ml
LDJ-240 氯丁橡胶	3~5	乙酸乙酯	600 ml

将天然橡胶和丁苯橡胶在炼胶机上进行塑炼，然后依次加入防老剂、增黏剂、硫化剂等进行混炼。将混炼好的胶片置于温度

为 130~145 ℃ 的干燥箱中硫化 10~15min。把硫化过的橡胶切成小块，用溶剂溶解，并加入经预反应过的 2402 酚醛树脂溶液。再加入所需量的溶剂，搅拌均匀即为压敏胶黏剂。研究表明以天然/丁苯橡胶为弹性体的压敏胶，其性能是随着增黏剂用量的不同而变化，当天然/丁苯橡胶： α -萜烯树脂为 100：85 时性能最佳，制成的 PVC 胶黏带满足了压敏胶所必须满足的 4 个黏附要素。

在压敏胶中固化反应快速完成能确保经济地生产。采用一些方法可加速压敏胶黏剂体系酚醛树脂的固化，其中一类加速剂是利用周期表第Ⅳ族元素的有机金属衍生物，例如四异丙氧基铬或四丁氧基钴。另一类加速剂是可相容的酸性催化剂。大多数酸与橡胶/树脂黏合体系不相容，从而使快粘性降低。而酸式磷酸辛基苯基酯是一种可相容的酸性催化剂。采用以树脂酸锌加速的卤化酚醛树脂。

一个典型配方如下^[26]。

配方（质量份）

天然橡胶白玛胶	100	树脂酸锌加速剂	10
Piccolyte S 115 增黏剂	65	Santovar A 抗氧剂	1
Schenectady 1056（溴化酚醛树脂）	10	Ionol 抗氧剂	适量
		二丁基二硫代氨基甲酸锌	1

提高天然橡胶胶黏剂耐热性的一种固化方法是以硫给予体化合物来固化。Kisbany 提出了一个概括性的胶黏剂配方。

配方（质量份）

天然橡胶	100	炭黑	6~15
树脂增黏剂	50~120	抗氧剂	低于 1.5
无机活性剂（如 ZnO）	25~50	硫或相当的硫给予体化合物	0.5~2.25
惰性填料（CaCO ₃ ，TiO ₂ ）	35~60	丁基黄原酸锌	0.5~3

环氧化天然橡胶由于分子中引入极性基，使它赋予许多 NR 所没有的特性。例如它具有良好的湿滑抓着性、高阻尼性、良好弹性、气密性及耐油性。它与许多极性物质有着良好相容性。因此用它配制的胶黏剂具有良好黏合特性。

将 ENR 干胶与硫化剂及其他助剂在炼胶机上塑炼均匀，然后溶于甲苯或混合溶剂（由乙酸乙酯、丙酮、汽油、环乙烷组成）中，其固含量为 13%~6%，涂-4 杯黏度（固含量 13%）；ENR-50 38 s；ENR-40 58 s。

ENR 胶黏剂对塑料、PVC、酚醛板、人造革、橡胶、皮革、钢、木材等均具有良好粘接力。初黏力好，具有耐水、耐酸耐碱的特点。适用于软、硬材料粘合，如鞋类及其他工业应用，是一种良好的常温硫化橡胶型胶黏剂。马来西亚橡胶研究所采用甲苯、丁酮混合溶剂制得 ENR 胶黏剂，该胶黏剂可粘合橡胶/橡胶、橡胶/金属、极性聚合物/金属等。肖发荣等^[27,28]也对 ENR 胶黏剂作了大量研究，采用甲苯、环己烷、丙酮、汽油、乙酸乙酯、丁酮等组成不同混合溶剂，制得常温硫化胶黏剂。这种胶黏剂具有良好初黏力及高粘接强度。对于橡胶、真皮、人造革、软硬 PVC、橡塑材料、ABS、酚醛、木材、竹子、玻璃、水泥、陶瓷、钢铁、铝板等都有强粘接力，而且对于同材或异材粘接都适用。它可用于制鞋工业，建筑装修，亦可作为家庭使用。例如修补皮鞋脱底、海绵鞋脱底、大型运输带破口、电气外壳、复印机外壳、船用海绵与钢板粘合、水管喷头塑料与橡胶粘合、家用竹木粘合等都适用。实验室采用市售橡胶及人造革、真皮作粘接试验结果如下：

硬 PVC/硬 PVC > 9 MPa；木材/木材 > 4.6 MPa；酚醛/酚醛 = 4.6 MPa；钢板/钢板 = 9 MPa；PVC 革/PVC 革 > 40 N/cm，橡胶/PVC 革 > 28 N/cm，橡胶/橡胶 > 28 N/cm，橡胶/真皮 > 28 N/cm。

由于橡胶为市售的橡胶板，其强度只能达这一水平，试验中橡胶面均破坏。而部分环氧化开环产品制成的胶黏剂对人造革有更好的粘接特性。此胶黏剂特点如下：①初黏力好，目前初黏力达 15~20 N/2.5cm，粘接力高，胶黏剂与被粘物质相容性好；②涂胶干燥时间可调，短至 3~5 min，长至 30 min，粘接强度随时间增长而不断增大，到达最佳强度时间为 5~18 h，根据粘接材质不同而有较大差异；③常温交联固化后可耐 20%碱液，20%硫酸液。

长期耐水，加热至 200 ℃ 不变软不龟裂；④适用性广，可粘多种材料，推广价值大。经多次应用试验表明，它是一种极好的胶黏剂新品种，可在轻工、民用及各种工业上应用。

参 考 文 献

- 1 谢遂志，刘登祥，周鸣峦主编. 橡胶工业手册·第一分册·生胶与骨架材料·修订版. 北京：化学工业出版社，1989
- 2 北京粘接学会主编. 胶粘剂技术与应用手册. 北京：宇航出版社，1991
- 3 赵金荣. 橡胶. 轮胎研究与开发. 2001, (3): 7
- 4 周钟毓. 世界天然橡胶现状. 云南热作科技, 1997, 20 (2): 3
- 5 黄宗道. 我国天然橡胶业面临的挑战和发展战略. 中国工程科学, 2001, 3 (2): 28
- 6 林位夫，蒋菊生，陈秋波. 21 世纪初中国天然橡胶生产与消费趋势. 热带农业科学, 2002, 22 (2): 31
- 7 林位夫，周钟毓. 我国天然橡胶的回顾和展望. 热带农业科学, 1999, (4): 63
- 8 杨清芝. 橡胶工业, 1997, 44 (6, 7, 8): 375, 435, 500
- 9 刘卫平，王敏杰，韩玉珍. 天然橡胶的生物合成机制. 植物生理学通讯, 2002, 38 (4): 382
- 10 肖劲中. 国外天然橡胶品种. 天津橡胶, 1995, (4): 33
- 11 李瑞英. 热塑性天然橡胶. 原材料, 1991, (2): 16
- 12 张平译. 用热解聚法生产液体天然橡胶. 橡胶参考资料, 1993, 23 (6): 31
- 13 Tinker A J. 天然橡胶的研究与发展. 橡胶工业, 2000, 47 (3): 175
- 14 杨丹，贾德民，李思东. 氯化天然橡胶的研究进展. 合成橡胶工业, 2002, 25 (1): 57
- 15 梁诚. 氯化橡胶的生产与应用. 氯碱工业, 2000, (1): 35
- 16 尚树木. 环氧化天然橡胶的特性与应用. 原材料, 1997, (2): 2
- 17 余和平，李思东. 环氧化天然橡胶研究进展. 橡胶工业, 1998, 45 (4): 246
- 18 杜官本，何森泉. 天然橡胶乳液压敏胶粘剂. 粘接, 1994, 15 (4): 16
- 19 李晋. 天然胶乳压敏胶的合成. 广东化工, 1994, (3): 52
- 20 张开主编. 粘合与密封材料. 北京：化学工业出版社，1996
- 21 陈元正. 国产 1# 粘纸的研制与应用. 化学与粘合, 1995, (4): 230
- 22 刘玉巧. 氯丁胶与天然胶并用胶浆配方的研究. 河南化工, 1993, (3): 5
- 23 卢秀萍，李树材，张明珠. 无毒型乒乓球拍用胶粘剂的研制. 胶体与聚合物, 2000, 18 (1): 37
- 24 陈美，林活明，兰峻. 环氧化天然橡胶应用于鞋用胶粘剂的研究. 弹性体, 1993, 3 (4): 35

- 25 马宏伟, 毛英, 张林等. 橡胶型压敏胶粘剂的研制. 中国胶黏剂, 1993, 2 (6): 11
- 26 蔡武峰. 天然橡胶类压敏胶的改性. 粘接, 1991, 12 (6): 22
- 27 肖发荣, 林罗发. 环氧化天然橡胶粘合剂的研制. 中国胶黏剂, 1992, 1 (6): 29
- 28 肖发荣, 刘芳. 环氧化天然橡胶合成、硫化及应用. 弹性体, 1993, 3 (1): 6

第 3 章 淀粉类胶黏剂

3.1 概述^[1~7]

淀粉是一种可再生资源，用它作精细化工品的原料，用途十分广泛；而且淀粉经化学反应生成的各类衍生物，基本上是无毒和可降解的，所以为国内外学术界所重视，具有广阔的发展前景。全世界的淀粉产量，1987 年大约为 2300 万吨，其中玉米淀粉约占 74%。在美国 95% 以上的淀粉来源于玉米。而在欧洲，尤其是荷兰、法国、波兰、德国、丹麦、瑞典和俄罗斯马铃薯淀粉产量较高。近年来小麦淀粉的用量在增加。木薯淀粉主要产于泰国和巴西。全世界主要天然淀粉的生产情况见表 3-1。我国淀粉工业虽然起步较晚，但发展十分迅速，到 1999 年全国淀粉产量已达 470 万吨，其中 80% 以上是以玉米为原料。

表 3-1 天然淀粉的生产概况

项 目	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
全世界产量/万吨	1700	200	120	150	20
欧共体产量/万吨	260	10	60	—	—
主要产地	美国，日本，前苏联	荷兰，前苏联	欧共体，美国，日本	泰国，巴西	美国

含淀粉质农产品的种类很多，但作为规模生产淀粉的原料必须满足以下条件：一是淀粉含量高、产量大；二是价格较便宜。目前而言玉米是较合适的品种；其次是薯类；大米和小麦尽管产量较大，但价格较高又是人的主要口粮，因此，只在部分产量比较集中的地区才用于加工淀粉及其深加工产品。玉米原料在 80% 以上，所以谈淀粉深加工，必然谈到玉米加工。我国玉米年产已超过 1 亿吨，仅次于美国占世界第二位。

在世界淀粉产品中，玉米淀粉占 77%，马铃薯淀粉占 10%，木薯淀粉占 8%，小麦淀粉占 4%，其余各种淀粉只占 1%。

美国是世界玉米生产大国，也是出口大国，年出口 4000 万吨。年加工玉米占玉米产量 2 亿吨的 15%，所以玉米生产和加工是美国农业和农产加工业的支柱产业。美国的淀粉主要用于淀粉糖，特别是果葡糖浆，此外还大量用于生产无水酒精，作燃料使用。美国约有 30% 的淀粉，用于生产果葡糖浆；有 12% 的淀粉用于生产其他淀粉糖；有 9% 的淀粉生产变性淀粉；造纸工业用变性淀粉达 60 万吨以上。

欧盟的淀粉其主要用途是生产不同 DE 值的葡萄糖浆，占淀粉的 33%，年产约 180 万吨；其他两个主要用途是食品加工和造纸用变性淀粉，各占 22%，均超过 100 万吨。

日本淀粉主要用于加工淀粉糖；其次是变性淀粉约 20 万吨。

淀粉衍生物由天然淀粉经过化学、物理等方法深加工而成，比天然淀粉具有更优良的性质，且品种繁多，广泛用于食品、造纸、纺织、化工、医药和其他许多行业。淀粉衍生物在国外已有相当长的开发历史，且发展迅速，而中国尚处于起步阶段。淀粉衍生物的许多重要性质均与天然淀粉紧密相关。目前变性淀粉在国外已有 2000 多种，应用涉及造纸、食品、纺织、医药、农业、冶金、建筑、石油、日用化工、饲料、环保、淀粉塑料、高吸水性树脂等领域。美国每年工业用变性淀粉 200 多万吨，欧洲约为 90 多万吨，日本 30 多万吨。我国在 20 世纪 80 年代前，由于受到粮食的限制，几乎为一空白。20 世纪 80 年代初，由于国外一些变性淀粉公司（如荷兰的 AVEBE 公司，德国的汉高公司等）来国内推销变性淀粉，引起纺织和造纸界有关单位的注意，很快研制出一些变性淀粉用于生产中，如纺织经纱用的氧化淀粉、酸解淀粉，造纸用磷酸酯淀粉等。经多年的发展，我国变性淀粉已初具规模，生产厂家近 160 多家，生产能力已近 40 万吨，但实际产量不足 20 万吨。年产在 5000 吨以上的生产厂约有 20 余家，大部分生产厂家规模较小，设备比较简陋，技术力量薄弱，变性淀粉产品的质量不稳定，产品品种少，应用面不广。

造纸工业在国外是变性淀粉的最大用户，如美国造纸用变性淀

粉占变性淀粉总量的 63%，欧共体占 58%。在纸浆内变性淀粉的添加量为 1%~2%。我国 1997 年纸及纸板的产量为 2733.99 万吨，而变性淀粉的使用量仅 4~5 万吨，添加量不足 0.2%。纸的表面施胶用变性淀粉，在国外占整个造纸用变性淀粉的 70%。另外造纸尚需涂布用变性淀粉及层间粘接用变性淀粉，因此我国造纸工业需要大量的变性淀粉。除造纸工业外，变性淀粉还广泛用于其他领域。因此变性淀粉在我国的市场十分广阔。

3.2 原淀粉的种类及生产

3.2.1 玉米

玉米产地主要集中在吉林、山东、黑龙江、辽宁、河北、河南等省。以上六省的产量占全国玉米总产量的 55%以上，其中辽宁、吉林、黑龙江东北三省就占全国玉米总产量的 35%以上。

近几年中国玉米生产的增长速度是较快的，目前玉米总产量已居世界第二位，占世界总产量的 20%。中国 1978 年到 1992 年这 14 年期间粮食总产量增加了 45.2%，而玉米产量增加了 70.4%。玉米的增产给占淀粉总产量 80%以上的玉米淀粉生产提供了充足的原料(见表 3-2)。

表 3-2 近 20 年玉米产量及其占粮食总量的比例

年份	粮食总产量/万吨	玉米总产量/万吨	玉米占粮食总产量百分比/%
1978	30477	5595	18.35
1981	32502	5921	18.20
1984	40731	7240	17.77
1987	40298	7924	19.66
1990	44674	9682	21.69
1991	43529	9877	22.69
1992	44266	9538	21.54
1993	45648.8	10270.4	22.40
1997	49417	10431	21.10

注：资料来源于国家统计局。

我国玉米高产的省、自治区，其近年的生产情况见表 3-3。

表 3-3 我国主要地区玉米产量/万吨

地区	1988 年	1989 年	1990 年	1991 年	1992 年	1993 年	1996 年
吉林	1271.0	1007.5	1529.6	1501.4	1473.6	1344.6	1260.3
山东	1149.4	1124.0	1252.1	1383.8	1150.8	1302.3	1106.0
黑龙江	683.8	615.2	1065.6	1097.8	1133.1	956.6	1165.9
河南	641.2	844.4	960.5	849.1	806.6	947.0	807.7
河北	735.2	735.5	828.7	906.1	834.3	965.1	1009.5
辽宁	691.0	496.8	798.2	822.3	864.5	959.7	668.3
四川	582.5	602.3	678.6	679.3	644.5	621.9	580.7
内蒙古	308.2	292.1	393.1	427.7	435.4	454.0	677.9
陕西	289.0	321.7	333.8	353.5	346.2	425.2	271.4
山西	267.5	290.9	305.4	234.2	297.9	335.3	350.0

注：资料来源为《中国农业年鉴》。

3.2.1.1 玉米的品种及其化学组成

(1) 玉米的品种

玉米属禾本科作物，品种繁多。按籽粒形态及结构分类大致有硬粒种（为我国长期以来栽培较多的一种玉米）、马齿种或称马牙种（产量较高，目前栽培面积较大）、粉质种（完全是粉质胚乳组成，我国很少栽培）；其他品种有甜质种（甜玉米，籽粒含糖 15%~18%，多用作蔬菜或制罐头）、爆裂种等。另外，按玉米籽粒颜色可分为黄玉米、白玉米及杂色玉米三类。为了玉米的特殊用途，国内开发特用型玉米新品种，如高含油玉米、高含淀粉玉米、蜡质玉米等，以适应工业发展的需要。

(2) 玉米的化学组成

玉米籽粒结构和各部分组成。玉米各部分的组成及玉米籽粒各部分的主要化学组成见表 3-4、表 3-5。

表 3-4 玉米各部位的组成比例/%（干基质量）

玉米全粒	胚乳	胚芽	皮及尖冠
100	79~85	8~14	5~6

表 3-5 玉米籽粒各部分的主要化学组成/% (干基质量)

籽粒部位	占全粒量	化 学 组 成				
		淀粉	糖类	蛋白质	油脂	灰分
胚乳	81.9	86.4	0.64	9.4	0.8	0.31
胚芽	11.9	8.2	10.8	18.8	34.5	10.1
种皮	5.3	7.3	0.34	3.7	10	0.84

普通玉米的化学组成。普通玉米品种的化学组成见表 3-6。

表 3-6 普通玉米品种的化学组成/% (质量)

项 目	吉单 101 马齿型黄色 ^①	四单 8 马齿型淡黄色 ^①	混合样 ^②	美国 2 [#] 黄玉米
水分	12.88	12.35	14.59	13.49
淀粉(干)	71.82	71.07	71.82	10.49
蛋白质	9.65	12.65	9.04	9.75
粗纤维		3.48	2.58	
脂肪	5.53	4.74	5.49	3.99
灰分		1.36	1.22	

① 来源于中国农业科学院(公主岭)数据。

② 来源于华北制药厂使用吉林玉米的分析数据。

③ 来源于送样去国外的分析数据。

普通玉米淀粉的结构是直链淀粉含量约占 26%，支链淀粉约占 74%。

高淀粉玉米及其化学组成。长春市农业科学院在“七五”期间育成高淀粉玉米杂交种“长单 26”，籽粒淀粉含量 75%，比普通淀粉高 6%，每公顷产量可达 9000 kg，高于普通玉米，是很有希望的高产抗病高淀粉玉米杂交种。

蜡质玉米(糯玉米)及其化学组成。蜡质玉米在化学组成上与普通玉米没有太大区别，主要区别在于淀粉的分子结构上，蜡质玉米淀粉 100% 是支链淀粉，因此，在生产变性淀粉时有特殊的性能。其化学组成见表 3-7。

3.2.1.2 玉米淀粉的生产

目前，国内外已实现工业化大规模生产的玉米组分分离提纯的

表 3-7 蜡质玉米的化学组成/% (质量)

水 分	淀 粉	脂 肪	蛋 白 质	支 链 淀 粉
14	68	5.7	9.5	110

注：1. 资料来源：蜡质玉米由吉林省农科院提供，吉林省轻工设计研究院分析数据。

2. 淀粉、脂肪、蛋白质均系对玉米干基计算。

加工方法，普遍采用的是湿法和干法两种方法。所谓湿法就是指淀粉工业中的玉米原料前处理的加工方法是将玉米用温水浸泡，经粗细研磨，分出胚芽、纤维和蛋白质，而得到高纯度的淀粉产品。所谓干法就是不用大量的温水浸泡，主要靠磨碎、筛分、风选的方法，分胚芽和纤维，而得到低脂肪的玉米粉。玉米淀粉多采用湿磨工艺进行生产，其工艺流程可分为开放式和封闭式（派生部分封闭式）两种。在开放式流程中，玉米浸泡和全部洗涤水都用新水，因此该流程耗水多，干物质损失大，排污量也多。封闭式流程只在最后的淀粉洗涤时用新水，其他用水工序都用工艺水，因此新水用量少，干物质损失小，污染大为减轻。所以，封闭的流程较开放流程先进，现代化的淀粉厂均采用封闭式流程。

中华人民共和国国家标准食用玉米淀粉 GB/T 8885—88 理化指标见表 3-8。

表 3-8 食用玉米淀粉理化指标 (GB/T 8885—88)

项 目		指 标		
		优级品	一级品	二级品
水分/%	≤	13.0	14.0	14.0
酸度	≤	20.0	20.0	25.0
灰分/%	≤	0.1	0.15	0.2
蛋白质含量/%	≤	0.30	0.50	0.70
斑点/个·cm ⁻²	≤	0.40	1.00	1.50
细度[150 μm(100 目)筛通过率]/%	≥	99.90	99.50	99.30
脂肪含量/%	≤	0.15	0.20	0.25
白度(400 nm 蓝光反射率)/%	≤	白玉米 97.50	96.00	95.00
		黄玉米 92.00	92.00	90.00

不管应用任何方法，其最佳目标是能够将玉米中的主要组分：淀粉、脂肪、蛋白质、纤维等物质，最大限度地相互分离，最终获得高纯度的单一组分，以满足工业加工需要。

3.2.1.3 玉米的质量标准

我国玉米的国家质量标准由国家标准局 1986-05-06 发布，各类玉米按纯粮率分等，等级指标及其他质量指标见表 3-9。

表 3-9 玉米的等级质量标准

纯粮率/%		杂质含量 /%	水分/%		色泽气味
等级	最低指标		一般地区	东北、内蒙古、新疆地区	
1	97.0	1.0	14.0	18.0	正常
2	94.0				
3	91.0				

注：1. 各类玉米以二等为中等标准，低于三等的为等外玉米。

2. 收购玉米水分的最大限度和玉米安全贮存的水分标准由省、自治区、直辖市规定。

3. 卫生标准和动植物检疫项目按国家有关规定执行。

3.2.2 薯类

薯类是适应性很强的高产作物，在我国以甘薯、马铃薯和木薯等为主。近年来，薯类总产量根据《中国农业年鉴》记载为 2700 万~2900 万吨，1993 年薯类总产量为 3181.1 万吨。由于薯类总产量提高不多而粮食总产量增长速度较快，因此薯类与粮食总量的比例是下降的，1978 年占粮食总产量的 10.4%，到 1992 年下降为 6.47%，1993 年略有提高为 6.96%。

3.2.2.1 马铃薯

马铃薯（土豆）是我国主要农产品之一，年产鲜薯约 3500 万~4500 万吨，主要产地四川、黑龙江、甘肃、贵州、内蒙古、山西、云南、陕西、湖北等省、市、自治区。以上九省生产的马铃薯约占全国马铃薯总量的 83%。

马铃薯为植物的块茎，形状为圆形或椭圆形。它的化学组成随产地、品种及贮存条件和时间的不同而变化，其淀粉主要含在外部果肉中，淀粉含量因品种不同差异较大，在 9%~25% 之间，其新

鲜普通品种的化学组成见表 3-10 所示。

表 3-10 马铃薯的化学组成/%(质量)

水分	淀粉	糖分	含氮物质	脂类	纤维	灰分
75.8	19.9	0.4	2.8	0.2	1.1	0.92

马铃薯的质量标准。中华人民共和国商业部 1985-10-16 发布的适用于省、自治区、直辖市之间调拨的商品马铃薯的质量标准见表 3-11，马铃薯按块茎分等级。

表 3-11 马铃薯的质量标准

等 级	完整块茎/%	不完整块茎/%			杂质含量/%
	每块 50g 以上	总量	疥癬	其他	
1	90.0	10.0	3.0	7.0	2.0
2	85.0	15.0	5.0	10.0	2.0
3	80.0	20.0	7.0	13.0	2.0

- 注：1. 马铃薯以二等为中等标准，低于三等的为等外马铃薯。
2. 卫生标准和动植物检疫项目，按国家有关规定执行。
3. 完整块茎指完整、健全，不带绿色以及轻微擦伤或伤后愈合的块茎。
4. 疥癬块茎指块茎表皮上有疥癬，所占面积达块茎表面 1/2 及以上。

3.2.2.2 木薯

木薯是我国生产淀粉的第二位原料，主要产地为广东、广西、海南岛，其他地方也有种植，但产量不多。全国 1989 年的木薯总产量为 439.6 万吨左右，广东占 48%，广西占 39%，海南占 11%，福建占 2%。

木薯的品种很多，但大体上可分为两种：苦种和甜种木薯。这两个品种的主要区别在于氢氰酸的含量，每 1 kg 鲜薯含氢氰酸 50 mg 以下的为甜木薯，超过 50 mg 的为苦木薯。苦木薯含淀粉质一般要比甜木薯高，这有利于淀粉的生产。木薯加工成产品淀粉中基本不含氢氰酸。近几年木薯产量情况可见表 3-12。

木薯的主要部分为块根，通称为薯。块根中的淀粉包括游离淀粉和结合淀粉；块根的肉质层中含 90% 以上的游离淀粉，而结合淀粉绝大部分存在于块根的周皮和薯皮，与纤维及其他杂质交织在

表 3-12 广东、广西近几年的木薯产量/ $\times 10^4$ t

广东(鲜薯)	产 量	广西(干片)	产 量
1975 年	60.26	1978 年	25.83
1980 年	105.51	1980 年	48.12
1985 年	109.72	1985 年	26.12
1988 年	218	1990 年	64.59
1991 年	220	1992 年	70.69
		1993 年	82.65

注：鲜薯含水 60%左右，干片含水 15%左右。

一起，在加工过程中很难分离出来。木薯化学组成见表 3-13。

表 3-13 木薯化学组成/%(质量)

品 种	水分	灰分	脂肪	粗蛋白	粗纤维	淀粉及非氮可溶物
新鲜木薯	64.7	0.63	0.25	1.07	1.11	32.27
风干木薯	13.73	2.46	0.82	2.56	3.2	76.82

木薯淀粉中一般直链淀粉占 17%，支链淀粉占 83%。

3.2.2.3 甘薯

甘薯又名红薯、地瓜等。甘薯在我国的种植面积较广，以四川、山东、河南、河北、安徽、广东、福建、湖北等省产量较大，全国鲜甘薯的年总产量约 1 亿吨。

甘薯为植物的根茎，形状一般为两头带尖的椭圆形。鲜根茎含水 60%~80%，干物质占 20%~40%。不同地区、不同品种的甘薯，其组成有较大的变化，甘薯的化学组成见表 3-14。

表 3-14 甘薯的化学组成/%(干基质量)

淀粉	糖类	纤维	含氮物质	脂肪	灰分	其他
70~80	3	4	8	1	4	6

中华人民共和国商业部 1955-10-15 发布的适用于省、自治区、直辖市之间调拨的商品甘薯（地瓜、红薯、白薯、红苕、番薯）的质量标准见表 3-15、表 3-16。

表 3-15 甘薯的质量标准

等级	完整块根百分比 (每块 100 g 以上)	不完整块根百分比			杂质含量/%
		总量	病害	其他	
1	90.0	10.0	3.0	7.0	2.0
2	80.0	20.0	8.0	12.0	2.0
3	70.0	30.0	12.0	18.0	2.0

注：1. 甘薯以二等为中等标准，低于三等的为等外。

2. 卫生标准和动植物检疫项目，按国家有关规定执行。

3. 不完整块根是指下列尚有食用价值的块根：

① 病害块根包括感染黑斑病、软腐病以及其他病害的块根；

② 其他块根包括虫害、机械伤、干疤、绿皮、萎缩、热伤、冻伤、雨淋、水浸等块根。

4. 杂质，一批块根中所含的浮土、块根上所沾的泥土，无食用价值的块根以及其他有机、无机物质。

表 3-16 甘薯片的质量标准

纯质率/%		杂质含量/%	水分/%	色泽、气味
等级	最低指标			
1	95.0	1.5	13.0	正常
2	92.0			正常
3	89.0			正常

注：1. 甘薯片以二等为中等指标，低于三等为等外。

2. 在直径 3.0 mm 筛上的好碎片，按完整薯片计算。

3. 卫生标准和动植物检疫项目，按国家有关规定执行。

4. 纯质率为除去杂质的甘薯片质量（其中不完整薯片折半计算）占试样质量的百分率。

5. 不完整薯片包括虫蚀、病害、变色、变质而尚有食用价值的甘薯片。

6. 杂质包括通过直径 3.0 mm 圆孔筛的物质而无食用价值的甘薯片，以及其他有机、无机物质。

7. 色泽、气味指一批甘薯片的综合色泽和气味。

3.2.2.4 薯类淀粉的生产工艺

马铃薯淀粉生产的基本原理是在水的参与下，借助淀粉不溶于冷水以及在密度上同其他化学成分有一定差异的基础上，用物理方法进行分离，在一定机械设备中使淀粉薯渣及可溶性物质相互分

开，获得马铃薯淀粉。目前生产工艺流程有封闭式和开放式工艺两种，马铃薯淀粉厂的工业生产主要流程由以下几部分组成：原料的输送与清洗、马铃薯的磨碎、细胞液的分离、从浆料中洗涤淀粉、细胞液水的分离、淀粉乳的精制、细渣的洗涤、淀粉的洗涤、淀粉乳的脱水干燥等。典型的马铃薯淀粉生产工艺为：离心筛法、曲筛法、全旋液分离法。

木薯淀粉生产一般以鲜薯和木薯干为原料，两者的工艺过程略有不同，以鲜木薯为原料的生产工艺过程为：木薯→洗涤→去皮→磨碎→筛分→除沙→精制→浓缩→脱水→干燥→成品淀粉。以木薯干为原料的生产工艺过程为：干薯片→洗涤→磨碎→浸泡→二次碎解→筛分→除沙→精制→漂白→浓缩→脱水→干燥→成品淀粉。

生产甘薯淀粉原料可以是鲜甘薯和甘薯干，原料的差异使所采用的工艺亦有差别。鲜甘薯由于不便运输，贮存困难，必须及时加工，季节性强，一般只能在收获后两三个月内完成淀粉生产，采用的方法也多为作坊式生产；以薯干为原料，可采用机械化常年生产，技术也相对比较先进。薯干的清理分为干法和湿法两种。干法是采用筛选、风选及磁选设备净化薯干，然后破碎、再进行浸泡；湿法是薯干经过筛选后，置于容器中整片浸泡，然后用再进行粉碎。再用饱和石灰水浸泡，然后用水淋洗。浸泡以后的薯片进入下道工序，其后的加工过程与鲜薯基本相同，即用锤式粉碎机破碎，曲筛分离和洗涤纤维，碟片离心机除去蛋白质，卧式刮刀离心机脱水，经气流干燥得成品。

3.3 原淀粉的性能

3.3.1 原淀粉的结构

在高等植物中，淀粉存在于质体内，并以淀粉粒的形态存在。淀粉是高分子碳水化合物，是由单一类型的糖单元组成的多糖。1811年，德国化学家 Krichoff 用硫酸水解马铃薯淀粉得到有甜味的澄清液体；1815年，法国化学家 Saussur 证明，此液体中成分为葡萄糖，且与葡萄糖汁中的葡萄糖相同，当时已知葡萄糖汁中葡

萄糖为 D-型葡萄糖；1935 年，确定此组成单位是 α -D-吡喃葡萄糖，也即淀粉的基本组成单位是 α -D-吡喃葡萄糖。淀粉的分子式为 $(C_5H_{10}O_5)_n$ ， n 为不定数，称为聚合度 (DP)，一般为 800~3000； $C_6H_{10}O_5$ 为脱水葡萄糖单位 (AGU)。

1940 年瑞士 K. H. Meyer 和 T. Schoch 将淀粉团粒完全分散于热的水溶液中，发现淀粉颗粒可分为两部分，形成结晶沉淀析出的部分称为直链淀粉 (amylose)，留存在母液中的部分为支链淀粉 (amylopectin)。那些两者尚没有被分开的淀粉通常以“全淀粉”相称。其后查明，直链淀粉实质是 α -D-吡喃葡萄糖基单位通过 1,4-苷键连接的线型聚合物，而支链淀粉是 α -D-吡喃葡萄糖基单位通过 1,4-或 1,6-苷键连接的高支化聚合物。淀粉颗粒一般都由直链淀粉和支链淀粉组成，此外，还存在一个数量很少的中间级分，由低度支化的支链淀粉和带有少量 α -D-(1,6)-苷键的短支链的直链淀粉组成。玉米淀粉中的中间级分约占 4%~9%。

天然淀粉粒中一般同时含有直链淀粉和支链淀粉，而且两者的比例相当稳定，多数谷类淀粉含直链淀粉在 20%~30% 之间，比根类淀粉要高，后者仅含 17%~20% 的直链淀粉。糯玉米、糯高粱和糯米等不含直链淀粉，全部是支链淀粉，虽然有的品种也含有少量的直链淀粉，但都在 1% 以下。天然淀粉没有含直链淀粉很高的品种，只有一种皱皮豌豆的淀粉含有 66% 的直链淀粉，人工培育的高直链玉米品种的淀粉中直链淀粉可高达 80%。常见淀粉的直、支链淀粉含量见表 3-17。

表 3-17 常见淀粉的直、支链淀粉含量/%

淀粉种类	直链淀粉含量	支链淀粉含量	淀粉种类	直链淀粉含量	支链淀粉含量
玉米	26	74	大麦	22	78
蜡质玉米	>1	>99	高粱	27	73
马铃薯	20	80	甘薯	18	82
木薯	17	83	糯米	0	100
高直链玉米	50~80	20~50	豌豆(光滑)	35	65
小麦	25	75	豌豆(皱皮)	66	34
大米	19	81			

直链淀粉和支链淀粉在分子形状、聚合度、立体结构、还原能力上都有很大差别，直链淀粉平均聚合度大约在 700~5000 之间。支链淀粉平均聚合度为 4000~40000，大部分在 5000~13000。这种结构上的差异决定了它们在性质上的不同，集中表现在溶水性、碘呈色性、形成络合结构能力、晶体结构、凝沉性、糊黏度和乙酰衍生物成膜性等方面，二者的比较见表 3-18。

表 3-18 直链淀粉和支链淀粉的比较

项 目	直 链 淀 粉	支 链 淀 粉
分子形状	直链分子	支链分子
聚合度	100~6000	1000~3×10 ⁶
末端基	分子的一端为非还原末端基，另一端为还原末端基	分子具有一个还原末端基和许多非还原末端基
碘着色反应	深蓝色	紫红色
吸收碘量	19%~20%	<1%
凝沉性质	凝沉性强，溶液不稳定	凝沉性很弱，溶液稳定
络合结构	能与极性有机物和碘生成络合结构	不能
X 光衍射分析	高度结晶结构	无定形结构
乙酰衍生物	能制成强度很高的纤维和薄膜	制成的薄膜很脆弱

淀粉呈现一定的 X 光衍射图样。淀粉颗粒不是一种淀粉分子，而是由许多直链和支链淀粉分子构成的聚合体。支链淀粉分子量多，构成淀粉颗粒的骨架。支链淀粉分子的侧链与直链淀粉分子间可通过氢键结合，在某些区域形成排列具有一定规律的“束网”结构，有些区域分子排列杂乱，成“无定形”结构，每个直链淀粉分子和支链淀粉分子都可能穿过几个不同区域的“束网”结构和“无定形”结构。这种聚合体不是无规律的，它在某些部分形成微小结晶构造，有了这样的结构基础，就可以用粉末 X 射线衍射线研究淀粉粒的结晶结构。已知的天然淀粉主要产生三种不同的 X 光衍射图谱——A、B 和 C，不同植物淀粉分属于 A 型或 B 型，也有些处于从 A 型到 B 型的连续变化中间的图形——C 型，因此，C 型衍射图谱表现为 A、B 型混合物。通过对各种淀粉分析发现，A 型主要是谷类淀粉（直链分子含量高于 40% 者除外），B 型主要是

块茎和基因修饰玉米淀粉，C型主要是块根和豆类淀粉。

3.3.2 原淀粉的性能

3.3.2.1 淀粉颗粒的组成

淀粉的组成主要见表 3-19。

表 3-19 淀粉的主要组成

组成/%	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
淀粉	85.73	80.29	85.44	86.69	86.44
水分(20℃,RH65%)	13	19	13	13	13
类脂物(干基)	0.8	0.1	0.9	0.1	0.2
蛋白质(干基)	0.35	0.1	0.4	0.1	0.25
灰分(干基)	0.1	0.35	0.2	0.1	0.1
磷(干基)	0.02	0.08	0.06	0.01	0.01
淀粉结合磷(干基)	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00

(1) 水分

淀粉的含水量取决于贮存的条件(温度和相对湿度)。淀粉颗粒水分是与周围空气中的水分呈平衡状态存在的,大气相对湿度(RH)降低,空气干燥,淀粉就失水;如果相对湿度增高,空气潮湿,淀粉就吸水。水分吸收和散失是可逆的。淀粉的平衡水分含量也取决于淀粉产品的类型,表 3-19 的水分含量是在相对湿度 65%、25℃时的数据,在同类条件下,多数商品天然淀粉含 10%~20%的水分。不同品种淀粉的水分含量有差别,源于多糖链密度与叠集的规则性上的差别,尤其是由于淀粉分子中羟基自行结合和与水分子结合的程度不同的缘故。

在淀粉颗粒中结合水一般位于葡萄糖单位的 6 位碳处,大部分存在于凝胶相内或微晶的表面。一般情况下,每 D-吡喃葡萄糖单元的淀粉吸着 0.8~1.0 分子的水。淀粉颗粒内部有结晶区和无定形区域,后者具有较高的渗透性。因此,淀粉颗粒有很高的渗透性,水能自由渗入颗粒内部。

另外,淀粉的水分也参与结晶结构,这已通过 X 光衍射图的变化得到证实。

(2) 脂类化合物

谷类淀粉的脂类化合物含量较高，达 0.8%~0.9%。玉米淀粉含 0.5% 的脂肪酸（FFA），主要是棕榈酸、亚油酸、油酸，此外，还含有 0.3% 的磷脂。马铃薯和木薯淀粉的脂类化合物含量则低得多，仅为 0.1% 或更低。

淀粉中极性的脂肪物质与直链淀粉分子形成螺旋状笼形结构。它是不溶解的，但加热高于一定的温度就会离解，离解温度的高低取决于络合剂种类和结合键的强度。一般在 125℃ 以上才能分解，使直链淀粉的组分溶解。

玉米、小麦淀粉中高含量脂类化合物的存在会造成下列情况发生：①抑制玉米和小麦淀粉颗粒的膨胀和溶解；②直链淀粉-脂类化合物会使淀粉糊和淀粉膜不透明度或浑浊度增加，影响糊化淀粉增稠能力和粘接能力；③不饱和脂类化合物在贮存期因氧化作用而酸败，影响其应用。

（3）含氮物质

含氮物质习惯上指的是蛋白质的含量，其含量是通过实测含氮量乘以 6.25 来计算的。马铃薯、木薯淀粉仅含少量蛋白质（0.1%），谷类淀粉蛋白质含量相对较高，为 0.35%~0.45%。蛋白质含量高会带来许多不利的影响，如使用时会产生臭味或其他气味，蒸煮时易产生泡沫，水解时易变色等。

（4）灰分

灰分是淀粉产品在特定温度下完全燃烧后的残余物，由淀粉所含有的少量或微量无机物构成。因此，马铃薯淀粉因含有磷酸酯基团，灰分含量相对较高，而其他品种淀粉的灰分就相对较低。其灰分主要成分是磷酸钾、铜、钙和镁盐。

（5）磷

谷物淀粉中的磷主要以磷酸酯的形式存在，木薯淀粉含磷量最低，马铃薯淀粉含磷量最高，主要以磷酸酯存在。由于它在水溶液中可排斥类似的电荷，因此，对马铃薯淀粉的性质产生下列影响：①胶化温度低；②水合和膨胀快速；③淀粉糊的高黏性和膜的高透明度。

3.3.2.2 淀粉的一般物理性质

淀粉颗粒的性质主要取决于来源。它的一般物理性质见表 3-20。

表 3-20 淀粉颗粒的一般物理性质

主要性质	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
淀粉的类型	谷物种子	块茎	谷物种子	根	谷物种子
颗粒形状	圆形、多角形	椭圆形、球形	圆形、扁豆形	圆形、截头圆形	圆形、多角形
直径范围/ μm	3~26	5~100	2~35	4~35	3~26
直径平均值/ μm	15	33	15	20	15
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	300	110	500	200	300
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
每克淀粉颗粒数目/ $\times 10^6$	1300	100	2600	500	1300

淀粉的溶解度是指在一定温度下，在水中加热 30 min 后，淀粉样品分子的溶解质量百分比。淀粉粒不溶于冷水，把天然干燥淀粉置于冷水中，水分子只是简单地进入淀粉粒的非结晶部分，与游离的亲水基相结合，淀粉粒慢慢地吸收少量水分。天然淀粉不溶于冷水是由于：①淀粉分子间是与水经由氢键结合，氢键数量众多，使分子间结合特别牢固，以至不溶于水中；②淀粉颗粒具有一定的结构强度，晶体结构保持一定的完整性，水分只是侵入组织性最差的微晶之间无定形区。虽然天然淀粉几乎不溶于冷水，但对不同品种淀粉而言，还是有一定差别的。由于淀粉颗粒结构的差异，决定了不同淀粉品种随温度上升而改变溶解度的速度有所不同(见表 3-21)。

表 3-21 不同温度淀粉颗粒的溶解度/%

淀粉样品	65 ℃	70 ℃	75 ℃	80 ℃	85 ℃	90 ℃	95 ℃
玉米淀粉	1.14	1.50	1.75	3.08	3.50	4.07	5.50
马铃薯淀粉	---	7.03	10.14	12.32	65.28	95.06	---
豌豆淀粉	2.48	3.61	6.84	8.30	11.14	12.28	---

3.3.2.3 淀粉润胀、糊化和回生

(1) 淀粉的润胀

将干燥的天然淀粉置于冷水中，水分子可简单地进入淀粉粒的非结晶部分，与许多无定形部分的亲水基结合或被吸附，淀粉颗粒在水中膨胀称为润胀（swelling）。淀粉的润胀可以分为两种：淀粉轻微膨胀后，经分离并处理达干燥状态，淀粉粒能缩回至原来大小的称为可逆润胀；膨胀后虽经处理仍不能恢复成原来淀粉粒的称为不可逆润胀。可逆润胀时，淀粉粒慢慢地吸收少量水分，只有体积上的增大，仍保持原有的特征和晶体的双折射，在偏光显微镜下观察，仍可看到偏光十字，说明淀粉粒内部晶体结构没有变化。可逆润胀起始于团粒中组织性最差的微晶之间无定形区，多数淀粉颗粒体积增大具有不均衡性，长向和径向的增大不等。淀粉粒的晶体崩解，偏光十字消失，变成混乱无章的状态，无法恢复成原有的晶体状态，则属于不可逆润胀。受损伤的淀粉和某些经过改性的淀粉粒可溶于水，并经历一个不可逆的润胀。

（2）淀粉的糊化

将淀粉倒入冷水中，搅拌成乳白色、不透明的悬浮液，称为淀粉乳。停止搅拌则淀粉慢慢沉淀（因淀粉的相对密度较大，又不溶于冷水）。将淀粉乳加热，淀粉颗粒吸水膨胀，发生在颗粒无定形区域，结晶束具有弹性，仍保持颗粒结构。随温度上升，吸收水分更多，体积膨胀更大，达到一定温度后，高度膨胀的淀粉颗粒间互相接触，变成半透明的黏稠糊状，称为淀粉糊（gelatinization）。这种由淀粉乳转变成糊的现象称为糊化。淀粉糊并不是真正的溶液，而是由膨胀淀粉粒的碎片、水合淀粉块和溶解的淀粉分子组成的胶状分散物（除一部分支链淀粉被溶于水中外）。如欲获得淀粉溶液，在高压釜中用喷射器加热制备。因淀粉品种不同，加热温度在 100~160℃，玉米淀粉约 125℃。

淀粉发生糊化现象的温度称为糊化温度，又称胶化温度。即使同一品种的淀粉，颗粒大小不同，糊化难易程度也不相同，淀粉中大的颗粒容易在较低的温度下先行糊化，称糊化开始温度，待所有淀粉颗粒全部被糊化，所需的温度称糊化完成温度，两者相差约 10℃。所以糊化温度不是指某一个确定的温度，而是指从糊化开

始温度到糊化完成温度的一定范围。几种普通淀粉的糊化特性见表 3-22。各种淀粉的糊化温度不同，是因为颗粒结构强度不同。

表 3-22 几种普通淀粉的糊化特性

糊化特性	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
糊化温度/℃	62~72	56~66	58~64	59~69	62~72
黏度(5%浓度)峰值范围, BU 单位	300~1000	1000~5000	200~500	500~1500	600~1000
黏度平均值, BU 单位	600	3000	300	1000	800

淀粉颗粒的糊化过程可分为三个阶段。第一阶段：当淀粉粒在水中加热逐渐升温，水分子由淀粉的孔隙进入淀粉粒内，颗粒吸收少量水分，淀粉通过氢键作用结合部分水分子而分散，体积膨胀很小，淀粉乳黏度只有缓慢增加，淀粉粒发生可逆溶胀，其性质与原来本质上无区别，淀粉粒内部晶体结构也没有发生改变。第二阶段：水温继续上升，达到开始糊化温度时，淀粉粒的周边迅速伸长，大量吸水，淀粉分子间的氢键破坏，从无定形区扩展到有秩序的辐射状胶束组织区，结晶区氢键开始裂解，分子结构开始发生伸展，其后颗粒继续扩展至巨大的膨胀性网状结构，这一过程属不可逆润胀。这时由于胶束没有断裂，所以颗粒仍然聚集在一起，但已有部分直链淀粉分子从颗粒中被滤出来成为水溶性物质。当颗粒膨胀体积至最大时，淀粉分子之间的缔合状态已被拆散，淀粉分子或其聚集体经高度水化形成胶体体系，黏度也增至最大。可以说糊化本质是高能量的热和水破坏了淀粉分子内部彼此间氢键结合，使分子混乱度增大，糊化后的淀粉-水体系直接表现为黏度增加。第三阶段：淀粉糊化后，继续加热膨胀到极限的淀粉颗粒开始破碎支解，最终生成胶状分散物，糊黏度也升至最高值。因此，可以认为糊化过程是淀粉粒晶体区熔化、分子水解、颗粒不可逆润胀的过程。

淀粉乳加热颗粒会膨胀，对于特定的淀粉种类，其颗粒膨胀有特定的形式。淀粉的膨胀程度以膨胀能力表示。将淀粉乳样品在一定温度水浴中加热 30 min，然后离心，膨胀淀粉下沉，倾出上清

液，将沉淀的颗粒称重。淀粉膨胀后沉淀颗粒的质量与原来干淀粉质量比即为膨胀能力，在糊化温度范围内（50～90℃）的膨胀能力测定是每隔5℃测定取样，再绘制膨胀温度与对应膨张力特性曲线。淀粉的临界浓度是指淀粉95℃膨胀后能将100 ml水全部吸收，形成均匀糊，无游离水遗留的干基质量。当淀粉浓度超过临界值时，淀粉颗粒将容易形成膨胀粒的连续相，全部有效水都被截留，低于临界值将会有游离水分存在。工业上应用的糊浓度远高过临界浓度，淀粉的临界浓度是配制一定黏度糊所需要淀粉的相对量的依据（见表3-23）。

表 3-23 淀粉膨胀能力^①和临界浓度

淀 粉	膨胀能力/%	临界浓度	淀 粉	膨胀能力/%	临界浓度
玉米	24	4.4	高粱	22	4.8
高直链玉米	6	20.0	马铃薯	1153	0.1
蜡质玉米	64	1.6	木薯	71	1.4
小麦	21	5.0	甘薯	46	2.2
大米	19	5.6			

① 为在95℃下受热30 min的数据。

由于淀粉多是经糊化成淀粉糊后应用，因此了解和掌握淀粉糊的性质是十分必要的。淀粉糊的性质由淀粉的类型、淀粉浓度、蒸煮方式（温度、pH值、加热时间、搅拌强度、设备等）以及其他物质的存在所决定的。不同品种的淀粉糊在许多性质方面都有差别，如糊的黏度、织纹、透明度、黏度稳定性、抗剪切能力、冷却后生成凝胶体的性质、凝沉性等都会直接影响淀粉糊的用途。各类淀粉糊的主要性质见表3-24。

（3）淀粉的回生

稀淀粉糊放置一定时间后会逐渐变浑浊，最终可产生不溶性的白色沉淀，而将浓的淀粉分散液冷却，可迅速形成有弹性的胶体，这种现象称为淀粉的回生，也叫淀粉的老化或凝沉。因此，回生是指淀粉基质从溶解、分散成无定形游离状态反回至不溶解聚集或结晶状态的现象。凝沉淀粉为结晶结构，不溶于水，具有B型X光

表 3-24 各类淀粉糊的主要性质

性 质	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米淀粉
糊的黏性	中等	非常高	低	高	高
蒸煮后,获得同样热黏度,每份干淀粉与水结合份数	15	24	13	20	22
糊丝特性	短	长	短	长	长
糊透明度	不透明	非常透明	模糊不透明	透明	半透明
黏度热稳定性	较稳定	降低很多	较稳定	降低	降低很多
冷却时结成凝胶性的强度	强	很弱	强	弱	不结成凝胶体
抗剪切	中等	低	中低	低	低
凝沉性(老化性能)	高	中	高	低	很低

衍射图样。淀粉糊或淀粉溶液的回生具有下列效应：①黏度增加；②显现不透明和浑浊；③在热糊表面形成不溶解的结膜；④不溶性的淀粉粒沉淀；⑤形成胶体；⑥脱水收缩。通常回生在淀粉糊冷却过程以及在 70℃或 70℃以下贮存时发生，然而还有另外一种形式的回生存在，它是在 75~95℃贮存玉米淀粉溶液时发生的，并形成均匀的颗粒状沉淀，称为高温回生现象。如玉米淀粉经 120~160℃糊化，得到的糊在 75~95℃贮存时，就发生回生情况。淀粉的回生作用与淀粉的种类和直、支链淀粉比例及分子大小、溶液的 pH 值、温度、盐类等因素都有关系。

3.3.2.4 淀粉的化学性质

淀粉的化学性质与葡萄糖有共性，但它又是由许多葡萄糖通过糖苷键连接而成的高分子化合物，具有自己的独特性质。

(1) 水解

淀粉与水一起加热即可引起分子裂解。当与无机酸一起加热时，可彻底水解成葡萄糖，水解过程是分几个阶段进行的，同时有各种中间产物相应形成：

淀粉—可溶性淀粉—糊精—麦芽糖—葡萄糖

淀粉与淀粉酶在一定条件下也会使淀粉水解。根据淀粉酶的种类（ α -淀粉酶、 β -淀粉酶、葡萄糖淀粉酶及异淀粉酶）不同，可将

淀粉水解成葡萄糖、麦芽糖、三糖、果葡糖、糊精等成分。在淀粉水解过程中，会有各种不同的分子量的糊精产生，它们的特性见表 3-25。

表 3-25 各种糊精的特性

名 称	与碘反应	比旋光度 $[\alpha]_{20}^D$	沉淀所需乙醇浓度/%
淀粉糊精	蓝色	+190°~+195°	40
显红糊精	红褐色	+194°~+196°	60
消色糊精	不显色	+192°	溶于 70% 乙醇, 蒸去乙醇即生成球晶体 不为乙醇沉淀
麦芽糊精	不反应	+181°~+182°	

(2) 淀粉的其他反应

淀粉分子中还具有醇羟基，分子中葡萄糖残基的 2、3 及 6 位羟基在一定条件下都能发生一系列的化学反应，生成各种淀粉衍生物。

① 淀粉的氧化作用 淀粉氧化因氧化剂种类及反应条件不同而变得相当复杂，轻度氧化可引起羟基被氧化得到氧化淀粉，或 C₂—C₃ 间键的断裂等。次氯酸和高碘酸氧化反应最具代表性。次氯酸将 C₂ 的羟基氧化为酮基，高碘酸则将淀粉转变为二醛淀粉。

② 淀粉衍生物 淀粉可与一些试剂作用生成衍生物，详见变性淀粉的制备。

3.4 变性淀粉的制备和性质

随着工业生产技术的发展，原淀粉已经不能满足各个工业领域的需要，其功能性质暴露出许多缺点，限制其广泛应用。这些缺点包括：淀粉颗粒的流动性和排水性；冷水中不溶解、不膨胀、无黏性；淀粉糊受热达糊化温度以后黏度急剧增加，无法控制；糊化淀粉在高温长时间蒸煮、剪切或低 pH 值条件下易发生降解，强度不稳定；蜡质玉米、马铃薯和木薯淀粉糊化后会形成黏弹性溶胶；玉米、小麦等谷物淀粉糊透明性差，易凝沉，冷却形成凝胶。为了适应各种工业应用的要求，也为了开辟淀粉的新用途，扩大应用范围，利用物理、化学或酶的手段改变淀粉分子的结构或大小，使淀

粉的性质发生变化。这种现象称为淀粉变性，导致变性的因素称作变性因子（即变性剂），变性后的生成物称作变性淀粉。变性淀粉能够改变天然淀粉的糊化和蒸煮特性，减轻直链淀粉的凝沉和胶凝倾向，降低淀粉的糊化温度。另一方面，通过引进其他的高分子取代基可授予疏水特性等。变性淀粉的历史最早起源于西欧 1804 年出现的英国胶，1811 年 Kirchhoff 创立了淀粉的酸糖化法，19 世纪后半叶开发成功糊精产品，本世纪 α -淀粉在荷兰工业化生产。但大部分变性淀粉的工业化是 1940 年从荷兰和美国开始的。20 世纪 50 年代开发成功羟乙基、阳离子等变性淀粉，20 世纪 60 年代到 70 年代研制成多种高分子的接枝共聚物。近 30 年是高速发展的年代，各种新型的变性淀粉大量涌现。目前世界淀粉年产量已达 2000 万吨，变性淀粉的品种已有 2000 多种，主要集中在欧美等国。据报道，美国每年工业用的变性淀粉达 200 万吨以上，日本也达 25 万吨以上，全世界生产变性淀粉较大的公司有：美国的国家淀粉和化学公司（NSCC）、荷兰 AVEBE 公司（世界上最大的马铃薯淀粉公司）、日本 CPC-NSK 技术株式会社、法国的 Lille 玉米淀粉工厂、德国的汉高公司、丹麦的 DDS 克罗那公司。相对来说，我国淀粉的生产及变性淀粉的开发研究处于起步发展阶段。目前我国从事变性淀粉的单位很多，如杭州化工研究所、北京化工研究院、中科院成都有机所、广州化学所、西北轻工业学院、天津大学、广西大学等。

淀粉分子容易变性，这主要是由其结构特征决定的。不管淀粉的微细结构如何，都可以将淀粉看做为葡萄糖单元通过 $\alpha(1,4)$ 和 $\alpha(1,6)$ 键连接起来的聚合物，只是它们的聚合度以及 $\alpha(1,4)$ 和 $\alpha(1,6)$ 键的分布状况不同。淀粉活性部位体现在羟基和核苷键（C—O—C）上面，这两部分分别是发生置换反应（—OH 基的功能）和断链（C—O—C 键）的反应。淀粉分子中存在着三个醇类功能基，最活泼的功能基在第 6 碳位上，两个次要的功能基在第 2、3 碳位上。淀粉内的三个醇类基的相对活性 6 碳位上表现得较为活泼，但 2、3 碳位同样也是可以进行化学的。它们与许多化学试

剂起反应，这样就有可能引进多种基团生成酯或醚，或与具有多元官能基的化合物起反应得交联淀粉，或与人工合成的高分子单体经接枝共聚反应得共聚物。同时淀粉是高分子聚合物，易被外界因素（物理、化学、酶）的作用发生结构断裂，最后生成降解物，而导致性质的改变。由于采用的物理因素、化学试剂或者酶的不同，使用剂量的数量差异，工艺条件和途径的区别，取代度和聚合度的高低不同，可制成的变性淀粉品种繁多，以适应不同用途的需要。

淀粉变性反应主要依靠淀粉颗粒的特殊性质。因为淀粉在冷水中不溶解，温度升高或者碱存在时颗粒膨胀，所以反应过程存在着两种工艺可能性。

① 匀质反应相 淀粉加热水解或用一种碱性双极溶剂（如 DMSO 二甲基亚砷或 DMF 二甲基酰胺）来溶解淀粉，都能制取匀质反应相。这种工艺取代均匀，DS 值高，但生成物回收困难，需要用另一种溶剂沉淀衍生物，难以形成工业化生产。

② 非匀质相 淀粉悬乳在水或溶剂中，非匀相形成后立即加入催化剂和试剂，当反应完成时，一次过滤回收淀粉，这样淀粉在整个反应过程中始终保持着颗粒状态。在要求低取代度时水是常用介质，高取代度时应该用有机溶剂代替水媒介。工业生产中常采用水-溶剂的混合物，水是将催化剂和试剂输送到淀粉颗粒内部的媒介，溶剂主要起悬浮淀粉颗粒的作用。应该注意溶剂的酸碱性对淀粉活性的影响，带有碱基的极性可增加淀粉的亲核性。

影响淀粉变性的因素主要有温度、机械剪切、酸媒介、催化剂等。

淀粉变性生产的方法主要有湿法、干法、滚筒干燥法和挤压法等几种，其中最主要的生产方法还是湿法。

湿法也称浆法，即将淀粉分散在水或其他液体介质中，配成一定浓度的悬浮液，在一定的温度条件下与化学试剂进行氧化、酸化、酯化、醚化、交联等反应，生成变性淀粉。如果采用的分散介质不是水，而是有机溶剂，或含水的混合溶剂时，为了区别水又称为溶剂法。大多数变性淀粉都可采用湿法生产。

干法，即淀粉在含少量水（通常在 20% 左右）或少量有机溶剂的情况下与化学试剂发生反应生成变性淀粉的一种生产方法。干法反应体系由于含水量少，所以干法生产中一个最大的困难是淀粉与化学试剂的均匀混合问题。工业上除采用专门的混合设备以外，还采用在湿的状态下混合、在干的状态下反应，分两步完成变性淀粉的生产。干法生产的品种不如湿法生产的品种多，但干法生产工艺简单、收率高、无污染，是一种很有发展前途的生产方法。

滚筒干燥法是工业上生产预糊化淀粉的一种主要方法，由于采用的关键设备是滚筒干燥机而得名。虽然生产的品种不多，但就品种而言，也是不可缺少的生产方法，也可与化学变性结合使用。

挤压法与滚筒干燥法都是干法生产预糊化淀粉的方法。挤压法是将含水 20% 以下的淀粉加入螺旋挤压机中，借助于挤压过程中物料与螺旋摩擦产生的热量和对淀粉分子的巨大剪切力使淀粉分子断裂，降低原淀粉的黏度。若在加料时同时加入适量的化学试剂，则在挤压过程中还可同时进行化学反应。此法比滚筒干燥法生产预糊化淀粉的成本低，但由于过高的压力和过度的剪切使淀粉黏度降低。

根据实际应用的需要可进行不同的淀粉变性。淀粉变性反应可根据反应所起的作用大致分成三类。

① 流变学变性 这类变性处理的实质是黏度的大小、固形物的多少和其他流变学性质的变化。流变学变性包括两类改性作用：解聚反应和交联反应。解聚一种淀粉能够降低其黏度，这样应用起来就可以采用高的固形物含量。有几种方法可以达到这一目的，即糊精化、酸转化、碱转化或氧化、热化学液化和酶法液化。交联成分子链架桥可以在颗粒内部产生较坚固的大分子网络。交联反应能将强度调到适宜数值，加少量交联剂，黏度增加；加大量交联剂，黏度降低。另外，淀粉交联以后，溶解程度明显受到限制，未溶解的化合物在 100℃ 以上仍保持着颗粒状态。交联淀粉在热、机械剪切和酸性媒介的情况下仍能发挥出淀粉的功能。

② 稳定化变性 淀粉稳定化可减少游离羟基的数目，阻抑分

子的再次缔合，这样必然放慢凝沉速度，淀粉糊各种性能的稳定性加强，特别是在低温下这种情况更为突出。虽然大部分商品变性淀粉以交联者的稳定性最佳，但醚化和酯化也可产生稳定化作用。

③ 特殊变性 有些特殊反应既赋予淀粉特殊性质，又保留了原有性质。例如预胶凝化淀粉，经湿热处理以后，淀粉分子结构由原来的 β 型结构转成 α 型结构，由原来的冷水不溶性转为冷水成糊，但淀粉糊的其他性质基本没有变化。阳离子化、羧甲基化、接枝共聚和高碘酸氧化都可以产生相应的产品，其中有些受热失去稳定性，但有些热稳定性很强。

变性淀粉的性质往往取决于下列因素：植物来源，物理形态（颗粒化、预糊化），直、支链淀粉的比例或含量，分子量分布的范围或聚合度分布范围，缔合成分（蛋白、脂肪酸、磷化合物）或天然取代基，预处理（酸解、酶降解或糊精化等），变性的类型（酯化、醚化、氧化、接枝共聚等），取代基的性质（乙酰基、羟丙基、氨基等），取代度（DS）或分子取代度（MS）大小。在确定用哪种淀粉为原料生产变性淀粉时，决定因素是这种淀粉的性质、来源和经济效益。我国主要以玉米淀粉和木薯淀粉为原料。

目前，变性淀粉的品种、规格达 2000 多种，分类一般是根据处理方式来进行。

① 化学变性 用各种化学试剂处理得到的变性淀粉。其中有两类：一类是使淀粉分子量下降，如氧化淀粉、酸解淀粉等；另一类是使淀粉分子量增加，如交联淀粉、酯化淀粉、醚化淀粉、接枝共聚淀粉等。

② 物理变性 预糊化（ α -化）淀粉、焙烤糊精、 γ 射线、超高频辐射处理淀粉、机械研磨处理淀粉、湿热处理淀粉等。

③ 酶法变性（生物改性） 各种酶处理淀粉。如 α -、 β -、 γ -环状糊精及直链淀粉等。

④ 复合变性 采用两种以上处理方法得到的变性淀粉。如氧化交联淀粉、交联酯化淀粉等。采用复合变性得到的变性淀粉具有两种变性淀粉的各自优点。

3.4.1 氧化淀粉

氧化淀粉 (oxidized starch) 是最普通的变性淀粉之一, 是由淀粉经不同的氧化剂处理后形成的一系列变性淀粉。最早于 1829 年利比格 (Liebig) 用氯气氧化淀粉来制取淀粉。用次氯酸盐处理淀粉始于 1896 年, 由施默伯 (Schmber) 制得。它与原淀粉比较突出特点是: 淀粉经氧化作用结果, 产生低黏度分散体系, 并引进羰基和羧基, 使糊液黏度明显降低, 直链淀粉凝沉性趋向减小, 糊液黏度稳定性明显增加, 只有极小的凝胶化作用, 稳定性高, 透明性和成膜性好, 粘接力强。由于氧化淀粉具有上述优点, 加之原料来源丰富, 生产工艺简单, 设备投资小, 生产成本低廉, 用途广泛, 所以至今畅销不衰。

采用不同的氧化工艺、氧化剂和原淀粉可以制成性能各异、牌号不同的氧化淀粉。制备氧化淀粉的氧化剂可分为三类。

① 酸性介质氧化剂 有硝酸、铬酸、高锰酸钾、过氧化氢、卤氧酸、过氧乙酸、过氧脂肪酸和臭氧等。

② 碱性介质氧化剂 有碱性次卤酸盐、碱性高锰酸盐、碱性过氧化物、碱性过硫酸盐等。

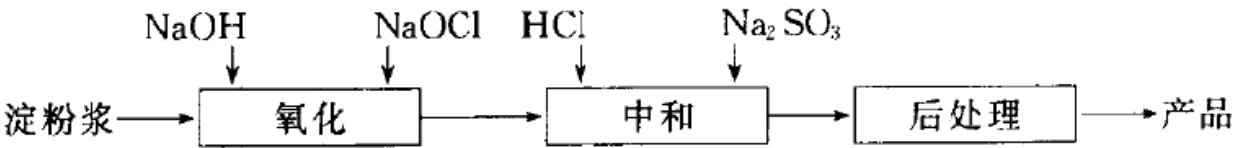
③ 中性介质氧化剂 有溴、碘等。

种类繁多, 考虑到经济实用, 工业上大批量生产是以次氯酸钠为主, 此外常用的还有过氧化氢和高锰酸钾。另外以高碘酸为氧化剂可得到双醛淀粉。在此重点讨论以次氯酸钠为氧化剂。

次氯酸钠属一般氧化剂, 组成淀粉分子的脱水葡萄糖单位不同醇羟基都能被其氧化。氧化方式包括: ①直链淀粉与支链淀粉 C_1 碳原子的还原醛端基氧化成羧基; ② C_6 原子上的伯醇羟基被氧化成醛基, 最后氧化成羧基; ③ C_2 、 C_3 和 C_4 碳原子上的仲醇羟基氧化成羰基, 最后氧化成羧基; ④ C_2 和 C_3 间键开裂。这几种氧化反应是复杂的, 没有一定的关系和规律性。 C_1 羟基和 C_4 羟基的反应只分别发生在还原端基及非还原端基, 其羟基数量相对要少, 只能起次要作用; 而 C_2 、 C_3 、 C_6 上的羟基数量多, 主要是这些羟基的氧化反应改变淀粉性质。所生成新的官能团化合物, 并进而影响与

之相连的 α -1,4-糖苷键及 α -1,6-糖苷键，使之断裂，从淀粉分子中“溶出”，这就是所谓“解聚”或称为“降解”。氧化剂愈强，这种“溶入”淀粉溶液中的小分子碎片愈多。增大氧化剂的浓度和延长反应时间，均使氧化程度加深， $-OH$ 转变为 $-COOH$ 的量增加及从直链和支链淀粉分子中解聚下来的小分子碎片增多，严重时甚至使全部淀粉成为葡萄糖。

以次氯酸钠氧化淀粉的一般工艺如下：



将薯类淀粉或玉米淀粉在反应罐中调制成40%~45%的淀粉乳。在搅拌下，加入3%的NaOH溶液调pH值至8~11，加热，使淀粉乳温度在21~38℃之间。在规定的时间内，加入NaOCl溶液（含有效氯5%~10%）。反应过程中，pH值下降，温度上升（因本氧化反应是放热反应）。通过添加稀NaOH溶液中和所产生的酸性物质来稳定pH值。通过调节NaOCl溶液加入速度和冷却来控制温度，以防止淀粉颗粒膨胀。当氧化反应达到所要求的程度时（通常用黏度测定计测定），用HCl将pH值降到6~6.5，用20%Na₂SO₃溶液或混入SO₂气体以除去残余的NaOCl，经过滤或离心机分离，再经水洗除去可溶性副产品、盐以及降解产品。产品在50~52℃温度下烘干。调节不同的反应时间、温度、pH值、添加NaOCl溶液的速度以及淀粉和NaOCl溶液的浓度，可生产出不同性质的产品。

影响氧化淀粉的因素有：氧化剂有效氯的用量、反应温度、pH值、原淀粉品种、悬浮液中淀粉浓度（浓度越高，反应越快）、反应时间、催化剂的品种及用量、淀粉品种等。这些因素对于淀粉的氧化会产生不同的作用，因此反应时必须严格控制。

通过氧化反应淀粉分子上生成羰基和羧基，生成量和相对比例因反应条件而定。次氯酸钠氧化淀粉时其用量变化对羧基和羰基生成有直接影响（见表3-26），随着次氯酸钠用量的增加，两者的生

成量都增加，但羧基生成量增加远超过羰基。低次氯酸钠用量，羰基生成量高于羧基，随氧化程度增高，羧基生成量高于羰基。一般地说，在转化作用中有效氯用量占淀粉质量的 最大比例 不超过 $5\% \sim 6\%$ 。对反应 pH 值与氧化淀粉羧基和羰基含量的研究表明，较低 pH 值有利羰基生成，但含量随 pH 值增加而迅速减少；羧基则随 pH 值增加而升高，在 $\text{pH}=9$ 时达到最高值，然后下降。

表 3-26 次氯酸钠氧化玉米淀粉时用量对羧基和羰基生成的影响

项 目	次氯酸钠液用量 %											
	0.20	0.50	0.70	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
羧基含量/%	0.065	0.14	0.16	0.36	0.72	1.1	1.7	2.2	2.7	3.0	3.5	4.3
羰基(含量)/%	0.14	0.18	0.18	0.18	0.24	0.24	0.30	0.60	0.61	0.60	0.73	1.0
羰基/羧基	2.2	1.3	1.1	0.50	0.33	0.22	0.14	0.27	0.23	0.20	0.21	0.23

次氯酸钠氧化仲醇羟基，引起糖苷键减弱，分子降解。随着次氯酸钠含量增加，数均分子量下降，当氯浓度增加至大于 10 mg/g 时，下降开始趋于缓慢。不同品种淀粉氧化速度有所差异，这种差异与淀粉的颗粒大小、形状、精细物理结构，直、支链比例或含量，数均分子量分布或聚合度以及分子结构中酸性和还原性基团有关。氧化作用使淀粉分子链糖苷键发生裂解，生成水溶性小分子物，在过滤和水洗过程中损失掉，使产率降低，随氧化程度增高，产率降低越大。

与原淀粉比较氧化淀粉的物化性能发生了较大的变化。

① 白度 用次氯酸盐氧化淀粉时，也会发生漂白作用。漂白作用能够溶解并洗脱蛋白质及其结合的色素，因此氧化淀粉比原淀粉的白度高些；在一定限度内，白度随处理强度增加而有所提高。但氧化淀粉的白度极不稳定，对许多因素都十分敏感。例如温度、湿度和贮藏时间等。氧化淀粉高温下变成黄褐色，其水分散体系糊化时或者加碱时都会变黄。变黄与氧化淀粉的醛基含量有关，醛基含量越高，越易变黄。贮存期过长也易变黄，所以氧化淀粉的贮存期不应超过 6 个月。

② 颗粒特性 通过对氧化淀粉的颗粒与原淀粉比较发现氧化反应发生在颗粒的无定形区。氧化淀粉颗粒仍保持与碘的显色反

应。但用电镜观察表明，随氧化程度加深，颗粒表面粗糙不平，有裂纹、穴洞出现，氧化淀粉受热时，与原淀粉颗粒的膨胀不同，会沿裂纹方向崩裂成碎片。

③ 糊熟度和透明度 氧化淀粉的糊化温度低于其母体淀粉。次氯酸盐氧化淀粉形成的水分散系与原淀粉相比，具有较低的黏度和较高的透明度，糊的流动性好，不易凝沉，在热水中成糊及冷却时，氧化玉米淀粉溶液不会增稠，也不会像玉米原淀粉那样变硬，而且能形成较清晰的糊液。凝沉性和凝胶性的减弱是由于羧基较大，进入淀粉分子中，起到空间位阻作用，抑制直链淀粉分子间再经氢键结合的缘故。次氯酸盐处理的程度越强，所得氧化淀粉的糊化温度越低，其糊的黏度就越低，凝沉倾向越弱，透明度越高。氧化淀粉糊具有较高的稳定性和保护胶体作用，这一点与其他低黏度变性淀粉有很大区别。

④ 呈阴离子性质 氧化淀粉中有羧基存在，所以 pH 值大于 5 时具有阴离子特征，对亚甲基蓝及其他阳离子染料有敏感性，容易吸附带阳电荷染料。利用这一性质能确定样品是否为次氯酸钠所氧化。另外，从染色的均匀性可以看出反应的均匀程度。但这不是氧化淀粉所独有的特性，所有阴离子取代基的淀粉衍生物均能染上色。必要时需要同时进行其他检验。

⑤ 薄膜性能 氧化淀粉能形成强韧、清晰、连续的薄膜。比酸解淀粉或原淀粉的薄膜更均匀，收缩及爆裂的可能性更少，薄膜也更易溶于水。

⑥ 其他性能 氧化作用过程中，羧基及羰基的进入量、糖苷键切断量等取决于氧化程度。一般说来，随次氯酸盐处理程度增加，分子量、聚合度及特性黏度降低，羧基或羰基含量增加。多数商业用次氯酸盐氧化淀粉的羧基量约在 1.1% 以上。氧化淀粉粘接力随氧化程度的增加而上升。氧化木薯淀粉的粘接力上升较快，在有效氯 3% 时已达到很高值，超过 3% 粘接力增加很少。木薯氧化淀粉粘接力高于玉米氧化淀粉，特别是较低氧化程度的产品。10% 淀粉乳在 45 min 内从室温逐渐升至 100 ℃ 并保温 45 min 后，冷至

室温，玉米氧化淀粉在 NaOCl 浓度大于 3 g 活性氯/L 时成流体。玉米淀粉要达到玉米氧化淀粉程度，活性氯要求 6 g/L。表观黏度随 NaOCl 浓度增加而下降，还与淀粉种类、剪切速度有关。随着氧化程度的增高，糊化温度降低，达到热黏度最高值的温度也降低，热黏度最高值也降低，而热黏度稳定性提高，凝沉性减弱，冷黏度降低。

吴自强^[8]将工业中常用氧化剂进行对比。

(1) 氧化剂的比较

在酸性介质中， H_2O_2 氧化性最强，NaOCl 最弱；而在碱性溶液中，NaOCl 氧化性最强。在碱性溶液中，淀粉颗粒溶胀，氧化反应不仅在非结晶区进行，而且也能在结晶区内进行，氧化程度加深， $-COOH$ 量增大，碎裂的小分子也增多。氧化淀粉的黏度较低，其糊化物的粘接性和贮存稳定性提高。NaOCl 对 pH 值的规律同样也适用于 $KMnO_4$ 和 H_2O_2 作氧化剂时的情况。由于在碱性介质中淀粉的氧化和碎裂容易进行些，以及 NaOCl 在碱性条件下的标准电极电位比 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 高，所以用 NaOCl 容易制得低黏度、高固体分、抗凝沉的氧化淀粉。这种淀粉 $-COOH$ 含量大，适合于作胶黏剂、施胶剂用。三种氧化剂之中 NaOCl 生产最简单，且又是许多化工厂的副产品，价格最低。因此工业上常用 NaOCl 作氧化剂。

(2) 反应控制的比较

用 NaOCl 作氧化剂，工业生产是在弱到中等碱性条件氧化，以促进 $-COOH$ 生成。但由于 NaOCl 中有效氯含量不稳定，同一厂家不同批号，有效氯含量也不一样，所以反应过程中要不断调 pH 值，且对每一批 NaOCl 均要测定有效氯的含量，否则会导致产品质量不稳定。 H_2O_2 质量较稳定，生产过程没有 NaOCl 那么复杂。相比之下，最易控制反应进行程度的是 $KMnO_4$ 法。这是因为其在反应前后颜色有明显的变化。同时，工艺稳定，重复性好。

3.4.2 酸变性淀粉

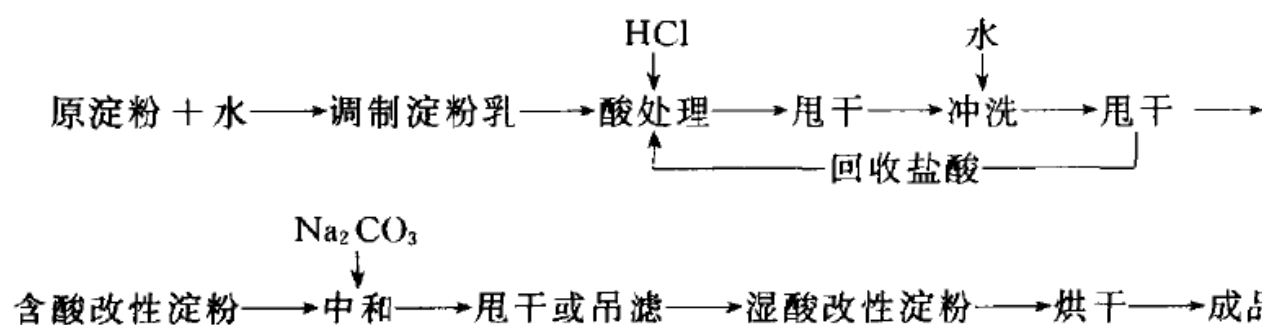
酸变性淀粉 (acid conversions starch, acid-modified starch) ^[9~11] 又

称酸解淀粉，酸处理淀粉，是用酸在糊化温度以下处理淀粉改变其性质的一类变性淀粉。天然淀粉与稀无机酸混合，在低于糊化温度下进行水解，使由众多脱水葡萄糖基聚合成的淀粉分子分解为较低聚合度的分子。通常用 0.5%~10% 的盐酸或硫酸（起催化作用），水解温度 $< 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与天然淀粉比较，酸变性淀粉有较低的平均分子量，在热水中容易溶解，热糊黏度较低，渗透压较高，在热水中膨胀较少，有较高的还原值，较低的碘吸附力。它的高浓度热溶液冷却时呈现强凝胶化现象，生成胶冻。对酸解淀粉的研究，首先由 Naegeli 于 1874 年报道了用酸处理淀粉直至团粒裂成碎片，1886 年 Lintner 首先制备了保持团粒形状的酸处理淀粉。他用 7.5% 盐酸或 15% 的硫酸处理马铃薯淀粉浆料数天，然后将淀粉滤出、洗涤便获得了酸改性淀粉，在热水中能形成纯净的稀溶液且可维持多天。1897 年德国的 Bellmss 用 1%~3% 酸，于 $50\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理淀粉 12~14 h，制得了同样的淀粉。1901~1902 年美国的科学家 Duryea 采用分析控制法工业化生产出了酸解淀粉。目前工业化生产酸解淀粉的工厂已有许多，绝大多数厂家均以玉米为原料。

在用酸处理淀粉的过程中，酸作用于糖苷键使淀粉分子水解，淀粉分子变小。淀粉颗粒是由直链淀粉和支链淀粉组成，前者具有 α -1,4-键，后者除 α -1,4-键，还有少量 α -1,6-键，这两种糖苷键被酸水解的难易程度有一定的差别。由于淀粉颗粒结晶结构的影响，直链淀粉分子间经由氢键结合成晶态结构，酸渗入困难，它的 α -1,4-键不易被酸水解。而颗粒中无定形区域的支链淀粉分子的 α -1,4-键、 α -1,6-键较易被酸渗入，发生水解。用酸水解玉米淀粉研究直链淀粉和支链淀粉含量的变化情况，在反应初始阶段直链淀粉含量增高，表明酸催化是优先水解支链淀粉。用 0.2mol/L 盐酸， $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理马铃薯淀粉，颗粒没有发生膨胀，仍有偏十字光，表明酸水解是发生在颗粒无定形区，没有影响原来的结晶结构。这些结果表明酸水解分为两步。第一步是快速水解无定形区域的支链淀粉；第二步水解结晶区域的直链淀粉和支链淀粉，速度较慢。在酸催化水解过程中，淀粉分子变小，聚合度下降，还原性增加，流度增高。最

后从显微镜观察发现被作用的淀粉粒中有许多小孔，原淀粉的特性因而也发生了变化。

酸变性淀粉的制备，有干法和湿法两种。干法是先使淀粉吸收氯气，然后在 100°C 加热。湿法是把淀粉分散于稀无机酸中，然后在 $20\sim 55^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热。在这里具体介绍湿法。酸变性淀粉生产工艺流程如下：



具体步骤为：称取 10 kg 玉米淀粉，置于搪瓷反应罐内，搅拌下加入适量水，调成 40% 的淀粉乳，升温到 $37\sim 38^{\circ}\text{C}$ ，加入 3 L 10 mol/L HCl ，恒温酸解反应 3.5 h，反应结束后，将酸变性淀粉乳泵入不锈钢甩干机中，开机甩约 20 min，加入 4 L 水，再甩约 5 min，回收酸液供下批生产用。然后用 5 mol 碳酸钠溶液中和酸变性淀粉乳至 $\text{pH}=6$ ，以终止淀粉的连续变性，甩干或吊滤，用水洗去中和产生的盐，洗至流出液无咸味为止，然后离心脱水，即得湿酸变性淀粉，湿淀粉在 80°C 下烘干至水分低于 12%，为成品酸变性淀粉。

影响酸变性淀粉性质的主要因素是温度，其次是酸浓度、种类和反应时间，乳浓度影响最小。

① 温度 反应温度是影响酸变性淀粉性能的主要因素。反应温度应在糊化温度以下。温度升高到 70°C 时已经糊化，因此一般保持在 $25\sim 55^{\circ}\text{C}$ ，尤以 $40\sim 55^{\circ}\text{C}$ 者居多。反应温度还影响到水解程度，所以反应温度的选择，应与糊化温度和水解程度联系考虑。一般而言，随着温度升高，酸浓度增大，反应时间延长，淀粉糊黏度下降，透明度增大，凝胶稳定性增强。

② 酸的种类及用量 酸是作为催化剂来使用的，它并不参加反应，酸的种类不同其催化作用也不同，通常盐酸最强，其次是硫

酸和硝酸。工业化生产酸变性淀粉通常用稀盐酸和稀硫酸处理淀粉浆。当温度较高，酸用量较大时，硝酸变性淀粉因发生副反应而使产品呈浅黄色，所以实际生产中很少使用。酸的催化作用随着酸用量的加大而增强，但必须注意酸处理过度时，淀粉将水解成糊精和葡萄糖。工业上可用大剂量酸处理淀粉，以加速淀粉的改性。为防止淀粉进一步变成糊精和葡萄糖，处理必须是在低温、短时间条件下进行。淀粉中的杂质（如蛋白质、脂肪、灰分、磷酸盐及金属离子等）会干扰催化剂的催化作用，主要是因为酸能和这些杂质起化学反应。

③ 反应时间 反应时间同反应温度、酸的种类及用量有密切关系。当低酸浓度时，即使温度高，作用时间也要很长；反之提高酸浓度，即使低温度，作用时间也可缩短。

④ 淀粉乳浓度 酸变性淀粉原料主要是玉米淀粉，也有少数用木薯、小麦及马铃薯淀粉，淀粉乳浓度应控制在40%左右。

⑤ 添加剂 加入少量水溶性六价铬盐于酸性淀粉乳中能加快反应速度，降低水溶物的生成量，有利于生产高流度产品。

酸变性淀粉的产物性能对处理条件的变化十分敏感。马涛等研究表明：相对黏度为100~200之间的酸变性淀粉最优处理组合条件是温度45~52℃，酸浓度5%~7%，反应时间3.7~4.8 h。相对黏度为200~300之间的酸变性淀粉最优处理组合条件是温度39~53℃，酸浓度4%~7%，反应时间3~4.5 h。实际生产中，乳浓度以不影响搅拌为宜。因此，制备酸变性淀粉的工艺条件需根据实际情况进行调整。

酸变性淀粉的主要性质如下。

① 颗粒特性 酸变性淀粉的颗粒结构基本类同于其母体淀粉。酸处理主要破坏了颗粒内非结晶区，大部分结晶区仍保留原态。但在水中加热时，与未变性淀粉的特性十分不同，它不像原淀粉那样会膨胀许多倍，而是扩展径向裂痕并分裂成碎片，其数量随淀粉的流度升高而增加。

② 热糊的黏度和流度 由于酸变性作用的主要目的是降低淀

粉浆黏度，因此转化过程中常用测定热糊流度的方法来控制。流度是黏度的倒数，黏度越低，流度越高。酸变性淀粉的热糊黏度远低于原淀粉，淀粉在水中受热成糊时，黏度的大小主要取决于淀粉水溶液（连续相）中有多少溶胀颗粒（非连续相），酸变性淀粉较低的热糊黏度是由于连续相对不连续相的比例较大之故。也就是说，在酸变性淀粉糊中，溶胀的淀粉颗粒较少。酸变性淀粉糊的热黏度随浓度增高而降低，流度越高，降低越多。流度是酸变性淀粉产品的一项主要技术指标。

③ 凝胶性 酸变性淀粉具有较强的凝胶力和很强的亲水性。胶体微粒在热水中溶散，互相吸引，交织在一起，形成密密层层网状结构。其中有很多空隙能吸附很多水分子或其他分子（如糖分子），当胶体冷却时形成半固体状态的凝胶，充塞在空隙内的水或糖也随之混成一体。不同品种淀粉经酸处理所得产品的凝胶性有所差别。酸变性淀粉糊相当透明，但是玉米、小麦等谷类酸变性淀粉的凝沉性较强，冷却后透明度较低，生成不透明、强度高的凝胶。变更酸变性条件，虽能得到相同流度产品，却具有不同凝胶性。一般增高酸浓度，缩短反应时间的产品具有较高凝胶性，强度高。酸变性蜡质玉米淀粉与酸变性普通玉米淀粉不同。它是一种透明的能流动的热糊，冷却时不形成凝胶。但高流度产品（相对值，下同）（80~90 流度），酸的作用产生较多的直链状分子水解物，凝沉性增强，稳定性会降低。流度在 0~40 范围内的酸变性木薯淀粉糊，在透明性和稳定性上与酸变性蜡质玉米淀粉相同。但流度 50 以上产品，热糊透明度高，冷却时透明度会降低。酸变性马铃薯淀粉热糊的流动性和透明度都高，但凝胶性强，冷却后很快形成不透明的凝胶。

常用热黏度和冷黏度比表示凝胶性。由于酸变性淀粉热糊黏度比原淀粉低得多，因此，可形成高浓度胶体，并且形成的胶体强度和断裂强度都比原淀粉有显著下降，即韧性增加，它与淀粉冷热糊黏度成正比。

④ 碱值 碱值是 0.1 mol/L NaOH 溶液中，在沸水浴蒸煮 10 g 干淀粉 1 h 所消耗的碱的物质的量（mmol 数）。在反应中，碱

被还原端产生的酸所中和，所以可认为是对链长的一种量度。随酸处理程度加大，酸变性淀粉碱值增加，分子变小，黏度下降。

⑤ 分子量与碘亲和力 酸变性淀粉组分的分子量随流度升高而降低。碘亲和力是指淀粉结合碘的量，反映淀粉中直链淀粉的含量。酸变性作用对碘亲和力影响较小，酸变性后只有较轻微的下降。

⑥ 溶解度 酸解时，随流度增加，热水中可溶解的淀粉量也增加，在制备高流度低黏度产品时，在转化温度下，已有相当数量淀粉转化成可溶性，这给过滤和离心回收淀粉带来困难，使转化淀粉量下降。

⑦ 薄膜强度 酸变性淀粉热糊黏度比原淀粉低得多，可配制高浓度糊液，因含水分少，故易干燥，快速成膜。酸变性淀粉的薄膜比原淀粉厚，薄膜强度较高，特别适合于需要成膜性及黏附性的工业。

3.4.3 交联淀粉

有关交联淀粉 (cross-linked starch)^[12~14] 的制备，1898 年首先发现甲醛能抑制淀粉颗粒的膨胀。1938 年 Rowland and Bauer 在酸性条件、反应温度 24℃ 下，用甲醛处理淀粉悬浮液，制得用于施胶纸打浆工序的产品。1939 年 Maxwell 指出，用双官能团试剂处理淀粉时，形成具有高黏度浆液的变性淀粉。到 20 世纪 40 年代，交联淀粉进入商品化生产，广泛应用于食品、医药、造纸、纺织等行业。

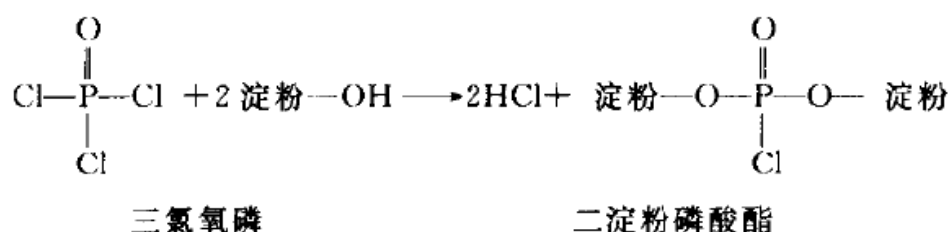
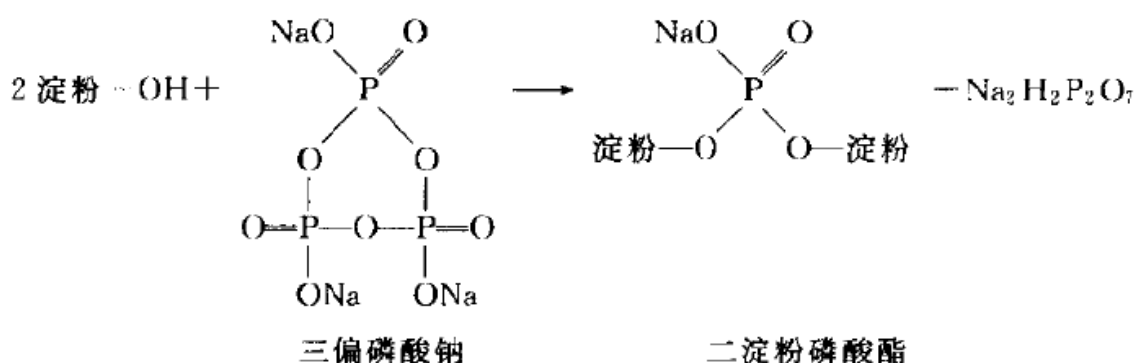
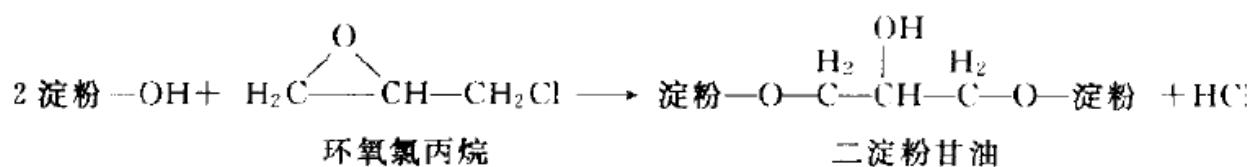
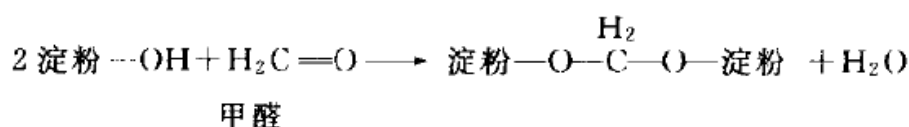
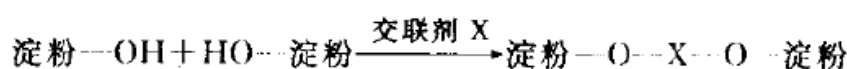
交联淀粉是指淀粉与具有两个或多个官能团的化学试剂起反应，使不同淀粉分子羟基间联结在一起，所得的衍生物。淀粉的交联形式有酰化交联、酯化交联和醚化交联等。使淀粉分子间发生交联反应的含多元官能团的化合物称为交联剂。到目前为止，已有相当数量的交联剂被专利及其他文献报道。归纳起来有五大类：① 双或三盐基化合物（如三聚磷酸盐、三偏磷酸盐、己二酸盐、柠檬酸盐、多元羧酸咪唑盐、多羧酸胍基衍生物、丙炔酸酯等）；② 卤化物（如环氧氯丙烷、磷酰氯、碳酰氯、二氯丁烯、 β, β' -二氯二乙

醚、脂肪族二卤化物、氰尿酸氯等)；③醛类(如甲醛、丙烯醛、琥珀醛、蜜胺甲醛等)；④混合酸酐(如碳酸和有机羧酸的混合酸酐等)；⑤氨基亚氨基化合物(如尿素、二羟甲基脲、二羟甲基乙烯脲、*N,N*-亚甲基二丙烯酰胺、尿素甲醛树脂等)。但最常见的交联剂为甲醛、环氧氯丙烷、三偏磷酸钠和三氯氧磷等。前者具有两个官能团，后两者具有三个官能团。通过交联反应引入淀粉中交联剂的量通常是很少的，一般是每100~3000个脱水葡萄糖单元含1个交联键。这些交联剂没有毒性，本身稳定性不高，在反应过程中分解成无害的产物，所得的交联淀粉适于食品应用。

淀粉分子含多个羟基，当某化合物分子含有两个或以上能与羟基反应的官能团时，就可在淀粉分子中或分子间发生交联。淀粉用多功能交联剂处理后发生交联反应，促使分子间产生交联结构或搭成键桥，呈多维空间网络结构。当然淀粉分子具有众多数量的羟基，除分子间的交联反应外，起反应的两个不同羟基也有的是来自同一个淀粉分子，没有起到不同淀粉分子间的交联反应。反应试剂也可能只与一个羟基起了反应，没有在不同淀粉分子之间形成交联键。这两种情况都有发生，但因为分子表面结构严紧，反应条件影响不到分子内部，所以分子内部反应出现不多，整个反应过程趋向分子间交联。淀粉分子之间形成交联键，增大分子，提高平均分子量，加强分子间氢键强度，使淀粉分子更紧密地结合在一起，糊化温度升高，糊的稳定性加强。很低程度的交联反应，如在淀粉乳中加入干淀粉质量的0.005%~0.1%的交联剂，就能使交联淀粉的颗粒具有韧性，并对淀粉颗粒的膨胀、糊化产生很大的抑制作用，交联剂因此有时被称为“抑制剂”或“缓凝剂”。交联分子数量增高到一定程度后，在沸水中加热淀粉颗粒也不会膨胀、糊化。淀粉的溶胀程度和交联度呈线性关系，根据不同温度条件下淀粉溶胀前后的体积变化，可推测出淀粉的交联度。

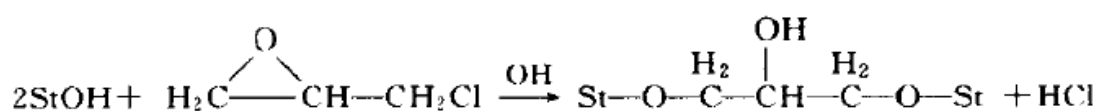
淀粉与甲醛和环氧氯丙烷的反应为醚化，与三偏磷酸钠和三氯氧磷为酯化。淀粉通过醚化或酯化反应交联的化学反应分别表示如下。

(1) 与甲醛交联

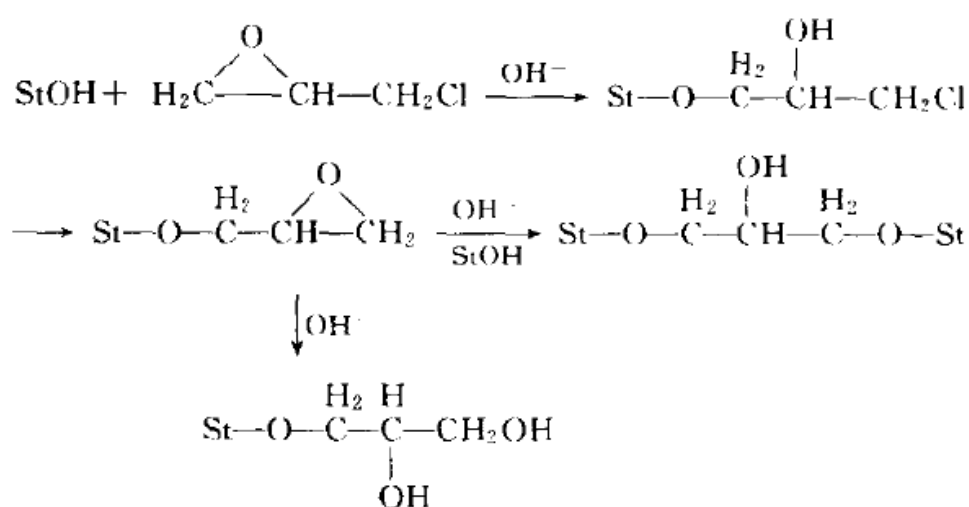


(2) 与环氧氯丙烷交联

环氧氯丙烷分子中有极为活泼的环氧基和氯基，具有极强的交联作用，与淀粉反应生成交联淀粉称为双淀粉甘油醚。



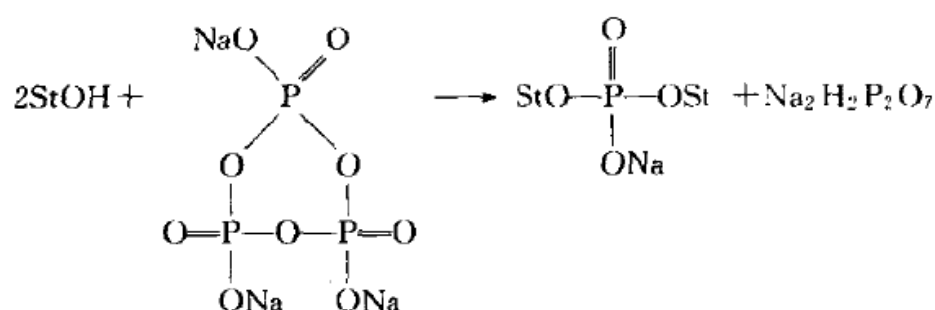
在反应过程中少量环氧氯丙烷与水起反应被水解成甘油，这是不利的副反应。组成淀粉分子的每个脱水葡萄糖单位具有 C_2 、 C_3 和 C_6 三个醇羟基，与环氧氯丙烷发生醚化反应的活性存在差别。根据淀粉在碱性溶液的研究表明： C_2 羟基的活性大大超过 C_6 羟基， C_3 羟基的活性很低，这种情况表明环氧氯丙烷交联反应与环氧乙烯和环氧丙烯的醚化反应相似，环氧环形结构破裂的取代反应是主要的，氯原子的直接亲核取代是次要的。因此认为反应可能按下述步骤完成。



反应中 $\text{St}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ 能与另一个淀粉分子反应。生成双淀粉甘油醚，也可把它的环氧环断开，形成 2,3-羟丙基淀粉醚。若增加反应体系中水与淀粉分子的比例，则反应有利于 2,3-羟丙基淀粉醚的生成。在相同条件下，提高环氧氯丙烷与淀粉比例，则有利于双淀粉甘油醚的形成。在多相反应条件下，采取增大环氧氯丙烷与淀粉摩尔比，可使几乎所有的环氧氯丙烷均按生成交联淀粉的反应方向进行，副反应所占比例很小。

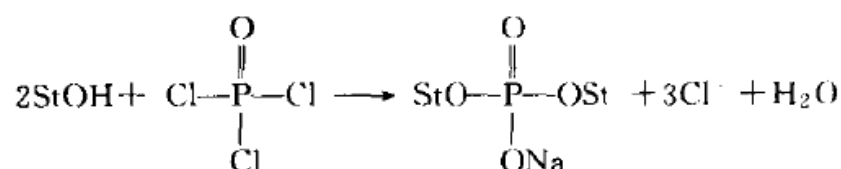
(3) 与三偏磷酸钠交联

将淀粉浸入 $\text{pH}=5\sim 11.5$ 的三偏磷酸钠溶液后，过滤、干燥，再加热至 $100\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ ，则可生成淀粉磷酸双酯。



(4) 与三氯氧磷交联

三氯氧磷 (POCl_3) 又称作磷酰氯，在 $\text{pH}=8\sim 12$ 条件下，与淀粉反应。



制备交联淀粉的方法通常是将交联剂加到碱性淀粉乳中，在 20~50 ℃ 下反应，取代度达到要求后，再经中和、过滤、洗涤、干燥得产品。淀粉交联如与其他改性方法配合使用可制得性能更佳的改性淀粉。

使用甲醛为交联剂的工艺操作如下：加甲醛或多聚甲醛于淀粉乳中，甲醛用量为淀粉绝干质量的 0.077%~0.155%，用酸调 pH 值到 1.6~2.0，加热到 38~40 ℃，反应 3~6 h 后，用碳酸钠中和到 pH 值为 7，加氢氧化铵或亚硫酸氢钠与剩余的甲醛起反应，再经过滤、水洗、干燥，得产品（无游离甲醛气味）。

使用环氧氯丙烷为交联剂的工艺操作如下：100 g 玉米淀粉（绝干）与 150 ml 碱性硫酸钠溶液（每 100 ml 碱性硫酸钠溶液中含有 0.66 g 氢氧化钠和 16.66 g 无水硫酸钠）搅拌下混合成悬浮液。硫酸钠的作用是抑制淀粉颗粒的膨胀。溶解需要量（20~900 mg）的环氧氯丙烷于 50 ml 碱性硫酸钠溶液中，在 3~5 min 内滴入淀粉乳中，在 25 ℃ 下持续搅拌，反应 18 h，用 3 mol/L 的 H_2SO_4 中和到 pH 值为 6，然后过滤、清洗、干燥得产品。值得注意的是环氧氯丙烷易挥发损失，所以反应最好放在密闭装置中进行。

使用三偏磷酸钠为交联剂的工艺操作如下：1 mol 玉米淀粉（180 g，水分含量 10%），加入到 325 ml 三偏磷酸钠水溶液中（含三偏磷酸钠 3.3 g），用碳酸钠调 pH 值到 10.2，将淀粉乳加热到 50 ℃，进行反应。不时取样，样品经中和、过滤、水洗、干燥，测定黏度。结果表明，随反应进行，黏度逐渐增高，当反应进行到 50 min 时达到最高值，以后逐渐降低，糊变“短”，透明度降低。反应进行到 24 h，得到高度交联的产品。此时沸水加热也不糊化。反应 50 min 的产品含磷 0.03%，适合纸制品用胶黏剂。反应受 pH 值影响很大，在 50 ℃，pH 值为 11 时，反应 5 min，黏度就达到最高值；当 pH 值为 10 时，则需要 80 min；pH 值为 9 时，需要 180 min；而 pH 值为 8 时，需要 24 h。若要得到高交联度产品，在 pH 值为 11，需要 2 h；在 pH 值为 10，需 3 h；在 pH 值为 9，需要 48 h；而在 pH 值为 8，即使反应很长时间也达不到这样高的

交联程度。

用三氯氧磷为交联剂的工艺操作如下：马铃薯淀粉 200 g（干基）与 250 ml 水混合，用氢氧化钠溶液调 pH 值到约 11，加入 1 g 氯化钠。保持缓慢搅拌加入三氯氧磷，在室温条件下保持搅拌反应 2 h。用 2% 的盐酸溶液调 pH 值到 5，停止反应，过滤、水洗、干燥，得产品。增加 NaCl 用量能提高酯化交联程度。三氯氧磷用量为淀粉的 0.015%~0.030%，所得的交联淀粉是有高凝胶强度。少量的碱金属或碱土金属的中性盐（例如氯化钠或硫酸钠）的存在可使淀粉与三氯氧磷的交联能更好地被控制，从而使反应更加均匀和有效。其机理可能是延缓交联剂的水解作用，因而增强了对淀粉颗粒的穿透力。

应用不同交联剂，反应速度存在很大差别。三氯氧磷和己二酸与乙酸混合酐的反应速度很快，未与淀粉起反应的部分试剂很快被水解。三偏磷酸钠的反应速度较慢，环氧氯丙烷更慢。在较高碱性和较高温度下起反应，环氧氯丙烷反应速度加快。有人曾用三偏磷酸钠、三氯氧磷和环氧氯丙烷交联木薯淀粉比较提高糊黏度稳定性的效果，试验结果表明：环氧氯丙烷的效果最好，很少用量（淀粉的 0.01%）即取得很好的效果。交联淀粉的抗酸、碱和剪切影响的稳定性随交联化学键的不同存在差别。环氧氯丙烷交联为醚键，化学稳定性高，所得交联淀粉抗酸、碱、剪切和酶作用的稳定性高。三偏磷酸钠和三氯氧磷交联为无机酯键，对酸作用的稳定性高，对碱作用的稳定性较低，中等碱度能被水解。己二酸交联为有机酯键，对酸作用的稳定性高，对碱作用的稳定性低，很低碱度便被水解。根据不同交联键的性质差别，能进行双重交联，再除去稳定性较低的交联键，控制淀粉黏度性质，更适于应用的要求。

交联淀粉的主要性质如下。

（1）颗粒

交联后，在室温下用显微镜检测水或甘油中的淀粉，发现颗粒外形与原淀粉相同。由于淀粉分子通过交联键更紧密地结合在一起，使淀粉颗粒内的小分子更难溶解出来，水分子也更难进入颗粒

同内部淀粉分子结合；同时，由于交联作用使得单位质量的淀粉表面积减小，从而减少了淀粉颗粒表面对水的吸附。故淀粉经交联后溶解度和膨胀力减小。

（2）糊化特性

交联淀粉糊化特性的改变取决于交联程度。原淀粉颗粒在热水中受热，氢键强度减弱，颗粒吸水膨胀，黏度逐渐上升，膨胀颗粒达到最大水合作用时，黏度上升到顶峰。继续加热，氢键遭到破坏，已膨胀的颗粒崩溃、分裂，黏度下降。交联淀粉颗粒随氢键变弱而膨胀，但颗粒破裂后，化学键的交联可提供充分的颗粒完整性，使已膨胀的颗粒保持完整，并使黏度损失降到最小甚至没有。交联对玉米淀粉和木薯、马铃薯等淀粉糊黏度性质的影响更为显著。这类淀粉受热糊化产生热黏度高峰，但稳定性差，继续加热降低很多，特别在较低 pH 值的酸性条件下。

（3）抗剪切性

交联淀粉的糊液具有较普通淀粉糊液更强的抗剪切性。原淀粉颗粒受到剪切作用时，结构被破坏，其糊的黏度明显降低。交联作用加固了淀粉颗粒的结构，增加了分子间的键合力。调整交联度可以适应淀粉应用时的机械搅拌和泵输送的剪切力的作用，以保持淀粉糊黏度的稳定性。交联淀粉的糊黏度对热、酸和剪切力影响具有高稳定性。

（4）薄膜性能

原玉米淀粉蒸煮液制得的薄膜拉伸强度明显受蒸煮时间的影响，而经适度交联后却基本不受蒸煮时间长短的影响。利用这个性质可有效地改善原淀粉的薄膜强度，也可用来改善其他变性淀粉的膜强度。

（5）其他性能

交联淀粉对氯化锌作用的稳定性高，并具有较高的冷冻稳定性和冻融稳定性。它的交联程度对可消化性没有很大的影响。相当于 1.7%~4.5% 的羟基起到交联反应的交联淀粉，若落于伤口中易被人身组织吸收，加热消毒也不会发黏。交联淀粉物的透光率会降

低，这是因为交联后产物平均分子量增大，分子间强度也有所增强，晶体结构较原淀粉难溶胀的缘故。

3.4.4 酯化淀粉^[15~17]

淀粉分子的醇羟基被无机酸及有机酸酯化而得到的产品称为酯化淀粉 (esterified starch)。酯化淀粉又可分为淀粉无机酸酯和淀粉有机酸酯两大类。前者主要品种有淀粉磷酸酯、淀粉硝酸酯、淀粉黄原酸酯等，后者品种较多，如淀粉乙酸酯、淀粉琥珀酸酯等。酯化淀粉可用干法和湿法生产，具有溶胶稳定性、阴离子等特性，生产成本低廉，应用广。在此重点介绍淀粉磷酸酯 (starch phosphate, phosphorylated starch)。

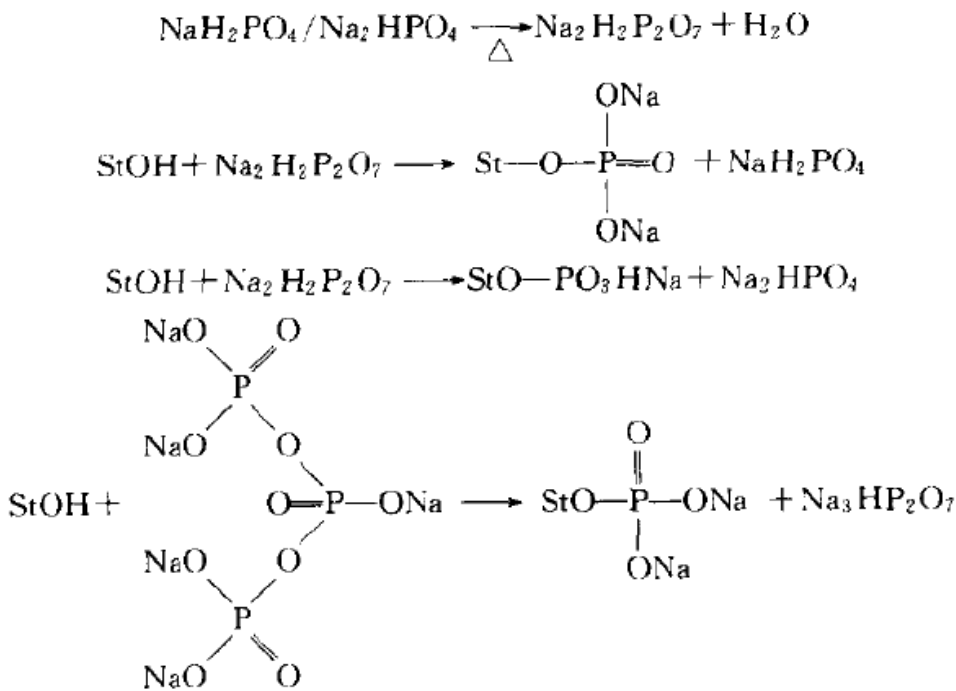
淀粉易与磷酸盐反应制得磷酸酯淀粉，即使很低的取代度也能明显地改变原淀粉的性质。自然界中天然存在的马铃薯淀粉由于含 0.07%~0.09% 的磷，因此在工业应用中比其他天然淀粉具有更大的优越性。磷酸酯淀粉的制备于 1919 年已有报道，1922 年制得含磷 0.48% 的产物，但是直到 1960 年磷酸酯淀粉才被作为商品生产，其后数量和品种迅速增长。

淀粉磷酸化是酯化过程，酯是酸分子中可电离的氢离子被羟基取代而成的化合物。磷酸为三价酸，能与淀粉分子中的三个羟基起反应生成淀粉磷酸单酯、淀粉磷酸二酯和淀粉磷酸三酯。其中淀粉磷酸单酯是工业上应用最广泛的磷酸酯淀粉。磷酸与来自不同淀粉分子的两个羟基起酯化反应为淀粉磷酸双酯，属于交联淀粉。二酯的交联反应也同时有少量的单酯和三酯反应并行发生。生产淀粉磷酸单酯所采用的磷酸化剂常分为三种：①正磷酸盐、三聚磷酸盐等无机磷酸盐；②尿素与磷酸盐结合；③有机磷酸化剂。酯化过程是可逆的，淀粉磷酸酯在酯化反应中易水解产生醇和酸，所以生产中要在加热或催化条件下进行。下面就不同磷酸化剂分别叙述淀粉磷酸单酯的制法。

(1) 与无机磷酸盐反应

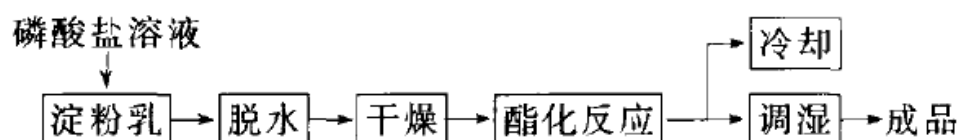
淀粉能与多种水溶性磷酸盐起酯化反应，这些水溶性磷酸盐包括正磷酸盐 (Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4)、偏磷酸盐 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、三偏磷酸盐 [$(\text{NaPO}_3)_3$]、三聚磷酸盐 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)、三氯氧磷

(POCl_3) 等。不同磷酸盐的酯化反应可得到不同的产品。用正、焦、偏或三聚磷酸盐通过“干热”反应可把磷酸酯基团引入淀粉中。三聚磷酸钠被用来制取 $\text{DS}=0.02$ 的淀粉磷酸单酯，磷酸二氢钠与磷酸氢二钠的混合物能制取 $\text{DS}>0.2$ 的淀粉磷酸酯产品。三偏磷酸盐和三氯氧磷得淀粉磷酸二酯（属交联淀粉）。磷酸盐在反应过程中的变化是复杂的，Robert 等对淀粉磷酸酯的制备反应机理做了研究，认为各种无机磷酸盐都是通过焦磷酸盐的途径与淀粉反应的，反应的 pH 值对反应至关重要。正磷酸盐在高温下受热脱水分解成焦磷酸盐，酸度的提高能加快脱水速度，而生成的焦磷酸盐与淀粉的一OH 反应生成淀粉磷酸酯。三聚磷酸盐有五个可离解的一OH，在 $\text{pH}>10$ 时所有的一OH 呈负电性，对淀粉上的一OH 形成强的排斥，导致反应的程度大为降低。在高温、强碱环境下，淀粉上一OH 被少量离子化，进而对三聚磷酸钠中间的 P（只带一个离子化基团）进攻，产生淀粉-焦磷酸盐和正磷酸盐。淀粉-焦磷酸盐又被第二个淀粉一OH 进攻形成双淀粉磷酸酯。在 $\text{pH}<9$ 时，三聚磷酸钠末端的键—ONa 被质子化并发生单分子反应生成单偏磷酸钠。它再与淀粉上的一OH 反应生成淀粉磷酸单酯。在 $\text{pH}<9$ 时，交联反应的程度下降。



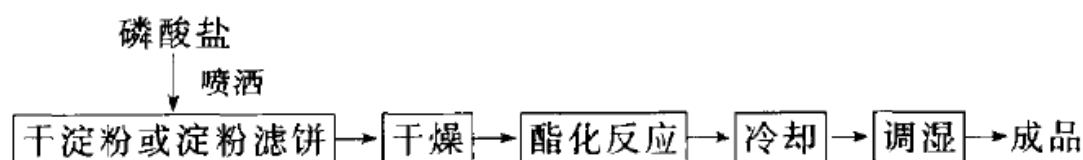
注：St 指代淀粉。
 制备工艺分湿法和干法（在此以正磷酸盐为例）。

① 湿法工艺 湿法又称浸泡法，工艺流程如下。



将淀粉和正磷酸盐 (Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 混合物) 混合搅拌，调成浆状，水分约 40%。在搅拌下调节 pH 值到 5~6.5 (常为 5.5~6.0)，控制温度为 50~60 °C、浸渍 10~30 min，过滤。滤饼采用空气干燥或在 40~45 °C 下将水分预干燥至 5%~10%，在 140~160 °C 温度下加热 2 h 或更长一些时间，冷却，经粉碎即得单酯型磷酸淀粉。在淀粉和磷酸盐混合后湿度减少到 20% 以前，温度不应越过 60~70 °C，这样能防止凝胶化和副反应的发生。湿法反应时试剂与淀粉由于渗透，混合均匀度好，但会产生三废问题，而且由于滤饼湿度大，干燥后反应工时会加长。

② 干法工艺 干热法的工艺流程如下。



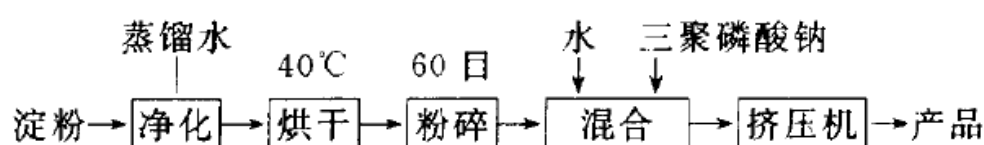
用少量水溶解正磷酸盐溶液，将溶液直接用喷雾法喷到干淀粉上，然后搅拌均匀，烘干至含水 5%~10% 后，在 140~160 °C 反应一定时间，即可制成淀粉磷酸酯。例如，将 5% (相当干淀粉质量) 的磷酸盐喷洒到干淀粉中混合均匀，气流干燥后含水 < 10%，在 140~160 °C 热反应 1 h 得成品。干法反应优点是工艺流程短，能耗低，无三废；缺点是对喷雾混合设备要求高，生产中粉尘大，易爆炸，产品均匀度不如湿法。干法制造淀粉磷酸单酯可以使用焙烧糊精的设备，用流动焙烧法或减压法生产，制得产品质量均匀。也有人将湿法进行改进，提出淀粉与磷酸盐的浓溶液通过捏合或搅拌达到混均的目的，省去淀粉的浸泡和过滤工序，即半湿法。

淀粉与磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的混合物 ($\text{pH}=5\sim6.5$) 反应可生成取代度达 0.2 的淀粉磷酸单酯，但淀粉也发生部分水解，产品具有很宽的流度范围，随反应的 pH 值、温度和时间而变化而改变。制取高取代度产品时，可在叔胺存在下，淀粉与四聚磷酸钠

作用，获得 DS 接近 1.0 的产品。

采用湿法时，三聚磷酸钠作酯化剂的反应 $\text{pH} = 5 \sim 8.5$ ， pH 值太高，会生成以交联双酯为主的产品。反应温度也比正磷酸盐作酯化剂时要低。采用干法时，淀粉与三聚磷酸钠反应温度为 $100 \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，比淀粉与正磷酸盐的反应温度要低。三聚磷酸钠与淀粉混合的 pH 值为 $8.5 \sim 9.0$ ，反应期间降低到 7.0，副产品焦磷酸钠也可与淀粉起酯化反应。

还有一种方法为挤压法，工艺流程如下。



将淀粉用蒸馏水洗涤， $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥，粉碎至 60 目，加三聚磷酸钠用水调浆，通过单螺旋挤压机挤压。挤压法在高温时挤出时间短，无污染，三聚磷酸钠用量为干法的 $1/3$ ，产品取代度与干法相近，但产品的黏度和糊化温度比干法要低。

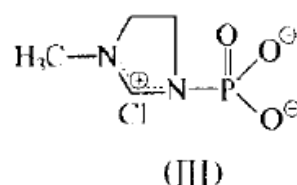
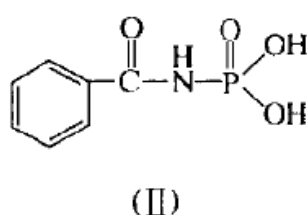
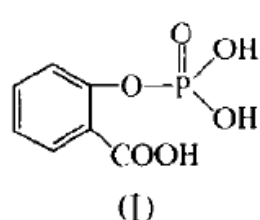
(2) 无机磷酸盐和尿素

尿素和磷酸盐结合使用与淀粉反应有一特定的效果。使用较低的反应温度、较短的反应时间及较少的磷酸盐用量即可制得稳定的淀粉产品。这种产品比上述方法制得的淀粉磷酸酯有更高的黏度和更浅的色泽。尿素起交联作用和取代基作用，使降解产物减少，交联后分子量增加，阻止了有色物质的生成，并有氨基甲酸酯基团的衍生物生成。一般尿素的加入量为淀粉质量的 $2\% \sim 5\%$ 。如采用 $2\% \sim 5\%$ 尿素（对淀粉），不同数量的正磷酸盐，在 $\text{pH} = 4 \sim 8$ ， $140 \sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热数小时，可获得含 $1\% \sim 5\%$ 的结合磷的产品。应用三聚磷酸钠和尿素，用量分别为玉米淀粉 $2\% \sim 3\%$ ，在 $140 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 $20 \sim 30\text{ min}$ ，产品含磷量约达 0.3% ，糊化温度降低，糊黏度有所增加。

(3) 有机含磷试剂

在生产低取代度、非交联的磷酸酯淀粉及高取代度磷酸酯淀粉时，有机的含磷试剂比无机磷酸盐有效得多。Tessler 开发的水杨

基磷酸酯 (I)、*N*-苯酰磷酸胺 (II) 及 *N*-磷酰基-*N'*-甲基咪唑盐 (III) 就是生产低取代度、非交联的磷酸酯淀粉的试剂。淀粉与有机磷试剂悬浮液在 30~50 °C 下进行反应, (I) 和 (II) 在 pH=3~8 进行, (III) 在碱性条件下 (pH=11~12) 进行。在生产低取代度、非交联的淀粉磷酸酯及高取代度淀粉磷酸酯时, 有机的含磷试剂比无机磷酸盐有效得多。生产一种取代度大于 1.0 的淀粉磷酸单酯常常是困难的, 因为有电荷相斥。这时常用有机磷试剂, 用这些试剂处理阳离子淀粉或使用两性离子有机磷试剂 *N*-磷酰基-*N'*-甲基咪唑盐 (III) 处理淀粉可得到两性淀粉磷酸酯的衍生物。



淀粉磷酸单酯是阴离子衍生物, 它比原淀粉有较高黏度、较清晰及较稳定的分散体系。可用带阳电荷的染料着色 (如甲基蓝), 着色的均匀性表征变性作用的均匀性, 着色强度可表征阳离子化程度。提高取代度会使糊化温度降低, 取代度达到 0.05 以上时, 产品有冷水膨胀性, 膨胀程度与水的硬度有关。其糊液透明, 表现高分子电解质所持有的高黏度和结构特性。最有用的性质为耐老化性, 即使是取代度为 0.01 的加热糊化型产品也很难老化。淀粉磷酸酯的分散液对冻结十分稳定, 在几次冻结-熔化循环后, 淀粉浆没有水分损失, 同时组织结构仍保持其平滑及流动性。淀粉磷酸酯具有良好的乳化性能, 其分散液能和动物胶、植物胶、聚乙烯醇及聚丙烯酯相混, 一般取代度为 0.02~0.10 的淀粉磷酸单酯表现出很好的分散稳定性。交联的淀粉磷酸双酯的分散液有较高的黏度, 对高温、剪切力、pH 值等表现出更大的稳定性。

淀粉磷酸单酯用碱滴定时有两个等量点, 第一个在 pH=4~5 ($pK_1=1\sim2$); 第二个在 pH=7.5~9 ($pK_2=6\sim7$)。淀粉磷酸双酯只有一个等量点, pH 值为 4~5。

淀粉磷酸酯的黏度受 pH 值影响, 用钙、镁、铝、钛及锆盐可

使这类淀粉衍生物沉淀。淀粉磷酸酯的黏度与反应条件（如温度、时间、pH 值、磷酸盐的量、取代度及原淀粉等）有关。淀粉磷酸单酯的糊化温度和流度与含磷量有关，亦即与取代度有关，随着含磷量增加糊化温度降低，黏度随之增加，淀粉磷酸单酯的含磷量与糊化温度及流度的关系见表 3-27。

表 3-27 淀粉磷酸单酯的含磷量与糊化温度及流度的关系

含磷量/%	糊化温度/℃	流度/ml	含磷量/%	糊化温度/℃	流度/ml
0.023	65	73.0	0.468	34	14.7
0.230	44	35.0	0.572	30	5.0
0.358	39	23.5	0.707	26	4.0

3.4.5 醚化淀粉

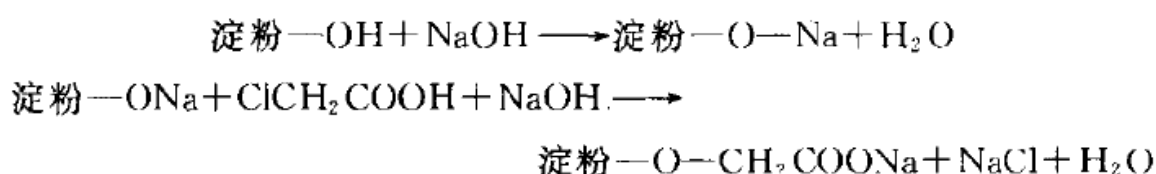
醚化淀粉（etherified starch）是一类淀粉分子的一个羟基与烃化合物中的一个羟基通过氧原子联结起来的淀粉衍生物。淀粉的醚化反应，主要发生在淀粉中缩水葡萄糖单元第 6 个碳原子的羟基和第 2 个碳原子羟基上。它包含许多品种，主要包括羟烷基淀粉（羟烷基淀粉醚）、羧烷基淀粉（羧烷基淀粉醚）、烷基淀粉醚和不饱和烷基淀粉醚，其中工业化生产的有三种类型：羧甲基淀粉、羟烷基淀粉（羟乙基和羟丙基淀粉）和阳离子淀粉。对淀粉进行醚化作用，为的是保持黏度的稳定性。特别是在高 pH 值条件下，醚化淀粉较氧化淀粉和酯化淀粉性能更为稳定，所以应用范围较为广泛。

3.4.5.1 羧甲基淀粉^[18~23]

羧甲基淀粉（carboxyl methy starch），又称为乙醇酸淀粉（starch glycolate），简称 CMS。一般产品是钠盐，因此称为羧甲基淀粉钠（sodium carboxy methyl starch）。羧甲基淀粉是一种阴离子淀粉醚，能溶于冷水的高分子电解质。首次制成羧甲基淀粉是在 1924 年，是在碱液（40% 氢氧化钠）中淀粉与一氯乙酸反应而得。1940 年已工业化生产。工业生产主要为低取代度产品。它是一类重要的淀粉衍生物，衍生化作用的价值在于具有羧基固有的性质，同时包括溶液性能。由于 CMS 胶液透明、细腻、黏度高、粘接力大，流动性、溶解性好，且有较高的乳化性、稳定性和渗透

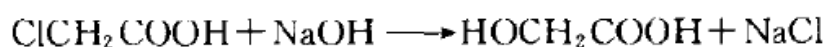
性，不易腐败霉变，在食品、医药、纺织、印刷、造纸、冶金、石油钻井和铸造等行业中都有着广泛的用途。

淀粉与一氯乙酸在氢氧化钠存在下起醚化反应，为双分子亲核取代反应，葡萄糖单位中醇羟基被羧甲基取代，其反应式为



所得产物为羧甲基钠盐，应称作羧甲基淀粉钠，习惯上称为羧甲基淀粉。葡萄糖单位具有 3 个游离醇羟基，C₂、C₃ 原子为仲醇羟基，C₆ 原子为伯醇羟基，羧甲基取代优先发生在 C₂ 和 C₃ 原子上，随取代度的提高，C₆ 原子取代比例增高。

除主反应外，在含水介质中一氯乙酸还可与 NaOH 发生下列副反应：



一般在含水介质中反应制得低取代度的产品，而高取代度的产品是在非水介质中反应制取的。随着取代度的增加，产品胶化温度下降。在较高取代度时，CMS 的制备方法与多数淀粉衍生物一样，有湿法、干法和溶剂法等。

(1) 湿法

湿法工艺一般适用于低取代度 ($\text{DS} \leq 0.07$) 产品，在高含量浸渍盐的碱性淀粉乳中进行。加氢氧化钠溶液和一氯乙酸于淀粉乳中，在低于糊化温度的条件下保持搅拌起反应，最终产品经过滤、清洗和干燥而成。为了提高取代度，可先用环氧氯丙烷或三氯氧磷处理淀粉，使发生适度交联，提高其糊化温度，再进行醚化，产物仍能保持颗粒状，不溶于冷水，易于过滤、清洗。湿法反应工艺简单，设备投资低；但是产品取代度低，溶解性能差，黏度低。

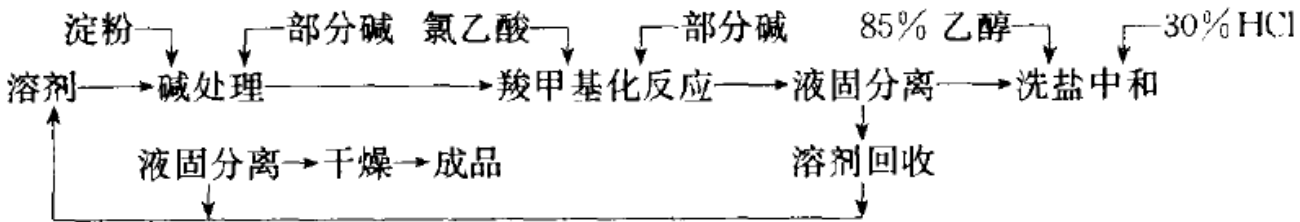
(2) 干法

干法是指在生产过程中不用水或使用很少量的水生产 CMS 的方法。主要为制备较高取代度的产品可使用干法反应。将干淀粉、固体氢氧化钠粉末、固体一氯乙酸按一定比例加入反应器中，充分

搅拌，升温到一定温度，反应较短时间（约 30 min）即可得产品。经改进的半干法可制备冷水能溶解的 CMS，具体做法是：用少量的水溶解氢氧化钠和一氯乙酸，搅拌下喷雾到淀粉上，在一定的温度下，反应一定时间，所得产品仍能保持原淀粉的颗粒结构，流动性好，易溶于水，不结块。在干淀粉中加入碱液，会使淀粉碱化固结成团，如用醇水溶液溶解碱，可避免上述现象出现，加入的乙醇或甲醇，约为淀粉的 1/10 即可。例如：玉米淀粉 100 份，先通氮气，于室温喷入 24.6 份的 40% 氢氧化钠碱液，搅拌 5 min 后，再喷 16 份 75% 的一氯乙酸液，在 34℃ 反应 4h 后，温度升到 48℃，在此期间保持通氮气，控制反应速度使反应物水分降低到约 18.5%。分别在 60~65℃ 反应 1 h，在 70~75℃ 反应 1 h，在 80~85℃ 反应 2.5 h，冷却到室温，得 CMS 含水分 7%，pH 值为 9.7。干法、半干法反应的优点是反应效率高、操作简单、生产成本低，生产过程无废水排放、有利于环境保护。缺点是产品中含有杂质（如盐等），反应的装置要求高，产物的反应均匀度不如湿法。

(3) 溶剂法

溶剂法是 CMS 制备中最常用的方法。其工艺流程如下所示。



在含水介质中反应，随着反应进行，反应物越来越黏稠，给搅拌带来困难，进而给脱水、洗涤带来一系列问题。高取代度的羧甲基淀粉都在非水介质中反应，一般以能与水混溶的有机溶剂为介质，在少量水分存在的条件下进行醚化，以提高取代度和反应效率，使产品仍保持颗粒状态。有机溶剂的作用是保持淀粉不溶解。对于溶剂法来讲，关键是溶剂的选择。溶剂法一般以能与水相混溶的有机溶剂为介质，常用的有机溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇等，工业生产中多选乙醇为介质。例如，在反应器中加入 250 kg 淀粉，400 L 乙醇（86%），开动搅拌，升温至 45~50℃，然后将

事先用 600 L 乙醇 (86%) 与 112 kg NaOH 配制成的溶液, 连续加到淀粉乳中, 再加入 94.5 kg 氯乙酸 (溶于 86% 乙醇中), 反应 3 h, 离心分离, 用 86% 乙醇洗涤, 再离心分离, 烘干。与含水介质中的情况相似, 反应产物的取代度与碱和氯乙酸的浓度、反应时间、反应温度等因素有关。除此之外, 还与反应介质以及溶剂与水的比例有关。在生产高取代度 CMS 时, 如对反应控制不好, 易出现糊化凝胶现象, 造成反应失败, 出料困难, 产品报废。解决和防止的办法有: 降低反应温度, 延长反应时间, 尤其是反应后期的湿度不能提高; 控制反应体系内的水分含量, 应考虑原淀粉所含水分和反应过程中生成的水分; 添加氯化钠或硫酸钠抑制反应体系的糊化凝胶。溶剂法的优点是反应效率高, 产品质量好, 操作方便。溶剂法碱化、醚化较均匀, 产品透明度高, 经洗涤除杂后, 可生产纯度和黏度较高产品。产品仍具有原淀粉的颗粒形态, 色泽较白, 质量优于干法和湿法。但溶剂法工艺设备较复杂、投资大、操作工序多, 由于生产过程中耗用大量溶剂, 成本较高, 且易污染环境。

羧甲基淀粉为阴离子型高分子电解质, 白色或浅黄色粉末, 无臭无味, 具有吸湿性。因此, CMS 必须贮存在密闭的容器内。CMS 具有羧基所固有的螯合、离子交换、多聚阴离子的絮凝作用及酸功能等性质; 也包括溶液的特性, 如增稠、糊化、水分吸收、黏附性及成膜性 (包括抗脂性及抗水性)。与重金属或碱土金属离子如钙离子等生成白色浑浊至沉淀, 从而丧失功能。轻度取代的产品仍需加热才能糊化, 随着取代度增加, 糊化温度下降, 取代度 0.15 左右就能在冷水中润胀。随着取代度的增加, 在水中溶解度亦随之增加; 当较高取代度时, 在冷水中可溶, 溶液像水一样清晰。取代度大于 0.3 时则可溶于碱水溶液; 取代度在 0.5~0.8 时, 在酸性溶液中也不沉淀。CMS 具有较高的黏度, 在反应中若不发生降解, 则黏度随取代度的提高而增加。黏度随取代度的提高而增加, 但二者并不存在一定的比例关系。CMS 的峰值黏度大大升高, 热糊黏度稳定性显著降低。黏度与盐类的含量有关, 盐类除去越彻底, CMS 黏度越高。CMS 在中性至碱性溶液中很稳定, 在强酸性

溶液中，CMS 中的钠被氢取代，使溶解度降低，甚至析出沉淀。CMS 有优良的吸水性能，溶于水充分膨胀，其体积大至原来的 200~300 倍。吸水性能优于羧甲基纤维素（CMC）。CMS 具有良好的保水性、渗透性和乳化性。CMS 还具有较好的崩解性，并能促进药物的溶出（见表 3-28 和表 3-29）。

表 3-28 几种崩解剂崩解作用比较

崩解剂用量	崩解度	50℃下贮存 7 天后崩解
对照	30 min 内不崩解	30 min 内不崩解
5% 玉米淀粉	29 min	21 min 45 s
5% 海藻纤维素	11 min 30 s	30 min 内不崩解
20% 微晶纤维素	3 min 45 s	30 min 内不崩解
5% CMS	22 s	2 min 30 s

表 3-29 磷酸氢钙片的崩解和溶出性

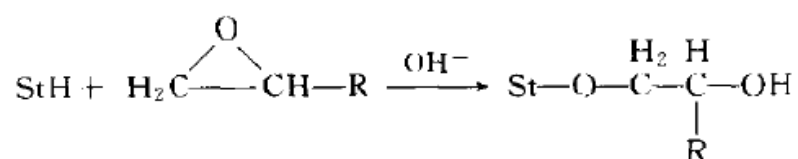
10% 崩解剂	崩解时间 /min	溶出时间 /min	10% 崩解剂	崩解时间 /min	溶出时间 /min
玉米淀粉	30	15	阴离子交换树脂	1.4	15
CMC	56	>30	CMS	0.4	4.5
海藻酸钠	5	10			

3.4.5.2 羟烷基淀粉^[24,25]

淀粉和氧化烯烃反应生成的淀粉醚称为羟烷基淀粉，工业上常用的羟烷基淀粉品种有羟乙基淀粉（hydroxyethyl starch 简称为 HES）和羟丙基淀粉（hydroxypropyl starch 简称为 HPS）。这类淀粉醚的特点为呈非离子状态，淀粉糊十分稳定，甚至在高 pH 值条件下，醚键也不能水解。羟烷基淀粉的研制历史已相当长。1920 年发明了淀粉与环氧乙烷的碱催化反应的专利。到 20 世纪 40 年代出现了廉价的环氧乙烷，使生产羟乙基淀粉的经济效益大大提高，因而在 20 世纪 50 年代早期就有了商业化生产低取代度产品的专利。羟丙基淀粉发明于 20 世纪 30 年代末及 40 年代初，它不仅具备羟乙基淀粉所具有的许多优良特性，更主要是环氧丙烷比环氧乙烷沸点高，使制造过程更安全。但环氧丙烷价格较高，衍生反应效率较低，限制了它的广泛应用。直到 20 世纪 50 年代，美国食品药

物管理局批准羟丙基淀粉可作为食品的直接添加剂。由于这类淀粉的独特功能，开创了食品工业的新时期，特别是用于方便食品，开始大量的工业化生产。由于羟烷基淀粉糊的高度稳定性和非离子特性，在工业上应用潜力很大，美国年产量达9万多吨。

羟烷基化试剂有环氧乙烷、环氧丙烷、2-氯乙醇和环氧氯丙烷等。在制备羟烷基淀粉时，环氧乙烷或环氧丙烷不仅能与淀粉脱水葡萄糖单位的3个活性羟基中的任何一个起反应，还能与已取代的羟烷基发生反应，形成多氧烷基支链。这种链锁反应的结果使得有大于3个分子的环氧乙烷或环氧丙烷与一个脱水葡萄糖单位反应，从而得到大于理论上最大取代度（DS=3）的表观取代度。因此羟烷基淀粉与磷酸酯淀粉、阳离子淀粉等许多淀粉衍生物不一样，要用分子取代度（MS）来表示其反应程度。反应中添加NaCl可抑制淀粉颗粒溶胀，增强其过滤性。另外，反应中添加少量的EDTA钠盐可提高羟烷基试剂的利用率，同时也可防止黑色胶体的生成。其反应式如下：



羟烷基淀粉的制备，通常是在强碱条件下，将40%~50%的淀粉悬浮水溶液在50℃与氧化烯烃反应。由于氧化烯烃与空气的混合物具有爆炸性，所以，反应一般是在密闭的容器内，并充入N₂进行反应。设备需要具有搅拌装置，同时能够加温的高压釜。在淀粉上引入羟烷基以后，颗粒淀粉的凝胶化温度降低。所以，在淀粉进行羟烷基化反应时，必须加入一定量的盐（NaCl或Na₂SO₄）抑制淀粉颗粒的溶胀。随着羟烷基程度的增加，添加盐的量也必须增加。淀粉颗粒和糊化淀粉都易与氧化烯烃起醚化反应生成部分取代的羟烷基淀粉衍生物。因此，羟烷基淀粉的制备方法大同小异，主要有湿法、干法和溶剂法等。工业上生产低取代度产品（0.1MS以下）用湿法，制备较高取代度产品，不宜用湿法工艺，而采用有机溶剂法或干法工艺。

(1) 湿法制备

采用悬浮液反应，生产操作简便，经济上合理。经过反应后，淀粉仍保持它的天然形式。对于取代度为 0.05~1.0 低取代度的羟烷基淀粉，淀粉颗粒没有明显的溶胀和淀粉聚合链的降解。通过保持产品的未凝胶化颗粒，使之很容易脱水过滤水洗，能生产出相当高纯度的产品。工业上生产低取代度羟烷基淀粉的工艺过程是：采用湿磨法生产过程中的淀粉乳为原料（淀粉的固含量为 40%~45%），用碱金属或碱土金属的氢氧化物调成碱性，将环氧乙烷或环氧丙烷溶解在悬浮液中，反应进行的温度最好低于淀粉的溶胀温度，一般不超过 50℃，常用的温度是 25~26℃。反应时间接近 24 h。提高反应温度，可大大地缩短反应时间。淀粉上引入羟烷基以后，加入淀粉溶胀抑制剂如中性盐。引入中性盐以后，再向淀粉乳中加入足够高浓度的碱，可有效地促进淀粉和环氧试剂进行反应。随着反应时间的延长或反应温度的增高，最终产品的取代度增加，同时产品的黏度也随反应温度的增高和反应时间的延长而增加。使用高浓度的碱，可以得到更透明的溶液。随着反应时间的延长，溶液的透明度降低。湿法反应的优点是反应温和，安全性好，淀粉能保持颗粒状态，反应完成后易于过滤、水洗，可制得纯度较高的产品。缺点是反应时间长，产物取代度低，且有副产物生成。

(2) 干法制备

干法制备反应是用气态氧化烯烃和含 10%~13% 水的颗粒淀粉进行气-固相反应。为了加快反应的速度，可先用碱或盐将淀粉浸透，然后再在高压釜内进行醚化反应。也可用叔胺和过氧化物反应所生成的季铵碱代替碱或盐作催化剂，还可用磷酸盐、羧酸盐作催化剂制备较高取代度的羟烷基淀粉。用 50% NaOH 溶液喷淋到淀粉表面，或将淀粉与碱充分混合后，再喷入水使淀粉充分活化，然后再与氧化烯烃进行反应，可以生产出不凝胶化的、冷水可溶性的羟烷基淀粉。干法反应在制备较高 DS 羟烷基淀粉对设备要求较高，同时由于产品是可溶性的，难于除去产物中的杂质，因此带来分离上的困难。干法的优点是可以得到洁白粉状、取代度较高的羟

烷基淀粉，缺点是环氧试剂，尤其是环氧乙烷的爆炸浓度范围极宽，且在高温、高压和碱催化条件下容易发生聚合反应，所以尚难于工业化。

(3) 溶剂法

制备较高取代度羟烷基淀粉需在有机溶剂中进行。有机溶剂分子虽然也有羟基，但因淀粉吸收碱，羟基反应活性高，氧化烯烃优先与淀粉起反应。有机溶剂有：甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇、苯等。实验室制备 0.5MS 羟乙基淀粉方法如下：在密闭容器中，将 100 份玉米淀粉（含水 10%），分散在 100 份异丙醇中，加入 3 份 NaOH（溶于 7.7 份水中），1.5 份环氧乙烷，44℃ 反应 24 h，乙酸中和，真空抽滤，用 80% 乙醇洗涤到不含 NaAc 和其他有机副产物为止。制备更高取代度的羟乙基淀粉，应当用较高脂肪醇作溶剂。溶剂法工艺简单，反应条件温和，安全性好，得率高，产物取代度高，易于过滤、水洗；但溶剂昂贵、易燃、有毒，且回收难，从而影响了经济效益。

淀粉中引入羟烷基以后，亲水性比原淀粉高，在水中分散性好。糊化温度随着羟烷基淀粉中取代度的增加而降低，糊化过程中淀粉颗粒的溶胀和分散速度加快，淀粉乳液的黏度和透明度增加。在冷却和陈化过程中，糊形成凝胶的倾向和凝沉作用明显降低。淀粉经过羟烷基化作用，可改善淀粉膜在低温时的稳定性、透明性、可溶性和耐折性。羟烷基淀粉中的醚键很稳定，因此该衍生物对酸、碱和中度氧化剂的作用是稳定的。羟烷基淀粉能经各种解聚处理，得到多种黏度的产品，但取代基位置并不改变。羟烷基淀粉在酸转化、次氯酸盐氧化、加热成糊精和水解成糖的处理过程中，取代基仍保持在原来的位置上。高取代度的羟乙基淀粉和羟丙基淀粉在冷水中可形成半透明的无色溶胶。这种溶胶没有凝沉的倾向，具有优良的耐冷耐熔的性质。因为在淀粉链上存在的是非离子型取代基，故该溶胶不受电解质的作用，同时能抗生物分解。

羟乙基淀粉具有以下性能。

① 颗粒形状 低取代度的羟乙基淀粉的颗粒与原淀粉十分相

似，但在许多性质方面两者有很大的不同。

② 糊化温度 羟乙基的存在破坏了淀粉分子间的氢键，降低了淀粉溶解于水时所需的能量。因此羟乙基淀粉比原淀粉糊化温度低，而且糊化温度随取代度增高而降低（DS=0.05，糊化温度 68℃；DS=0.10 时为 63℃；DS=0.15 时为 56℃，原淀粉为 75℃），直到产品能在冷水中膨胀。

③ 糊液性质 羟乙基淀粉糊液黏度稳定，透明性好，粘接力强，凝沉性弱，冻融稳定性高，贮存稳定性高。

④ 薄膜特性 薄膜比原淀粉的膜清晰，较易弯曲；薄膜柔软、光滑、均匀、没有微孔，改善了抗曲性。在较高温度下不变黏，水溶性好，膜耐磨性好。

⑤ 醚键特性 羟乙基淀粉引入了醚键，因此对酸、碱、热和氧化剂作用的稳定性好，能在较宽 pH 值范围内使用不会影响性质。

⑥ 离子性 羟乙基淀粉为非离子型，不会引起颜料或填料的絮凝。盐或硬水对糊液的稳定性影响不大。

⑦ 高取代度 HES 的性质 高取代度的羟乙基淀粉，MS 在 0.5 以上，就可溶于冷水。黏度稳定，耐剪切，耐 pH 值和耐酶的作用，盐类对这些产品几乎没有影响。随着取代度的增加，冻融稳定性增高，生物降解能力下降。

羟丙基淀粉的主要性能如下。

① 羟丙基淀粉属非离子，取代醚键的稳定性高。在水解、氧化、糊精化、交联等反应过程中，醚键不会断裂，取代基团不会脱落，受电解质和 pH 值的影响小，能在较宽的 pH 值条件下使用。

② 羟丙基具有亲水性，由于引入了羟丙基，削弱了淀粉分子间的氢键使之易于膨胀和糊化。随着羟丙基淀粉取代度的增加，糊化温度随之降低，最后能在冷水中膨胀。取代度 0.4 增加至 1.0，在冷水中分散好，更高取代度的产品在醇中溶解度增高，能溶于甲醇或乙醇。羟丙基淀粉糊化容易、糊液透明、流动性好、凝沉性弱、稳定性高。

③ 羟丙基淀粉糊液具有良好的黏度稳定性。在室温条件下，存放 120 h，黏度几乎没有什么变化。冷却时黏度增大，但增加的趋势减弱，重新加热后，仍能恢复到它原来的热黏度和透明度。

④ 羟丙基淀粉在加热蒸煮过程中，糊的成膜性好、膜透明、柔韧、平滑、耐折性好。糊化后不能在高温区停留，否则将产生分子裂解，黏度随之变稀。当冷至 50℃ 以下时，黏度稳定。羟丙基淀粉黏度因淀粉品种不同而差异较大。羟丙基淀粉冻融稳定性、冷藏稳定性好。

3.4.5.3 阳离子淀粉^[26~31]

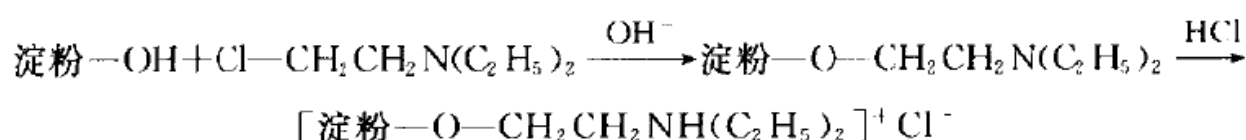
阳离子淀粉（cationic starch）是一类重要的淀粉衍生物，是由胺类化合物与淀粉分子的羟基反应生成具有氨基的淀粉醚。因氮原子上带有正电荷，故称为阳离子淀粉。其实用性的关键也正是在于它对阴电荷物质的亲和性。阳离子淀粉的合成于 1930 年前后已有报道，1952 年才见到实用价值的报告，1955 年开始了工业规模生产，1957 年 Caldwell 及 Wurzburg 发表了商品阳离子淀粉的第一个专利。其后，数量和品种迅速增长。目前阳离子淀粉的研究也一直在国内外广泛进行着。

阳离子淀粉品种繁多，Paschall 把阳离子淀粉分为四类：①叔胺烷基醚；②鎗类淀粉醚（包括季铵、磷、铈衍生物）；③伯或仲胺烷基醚；④杂类（如亚胺等淀粉醚）。目前，新的阳离子淀粉醚仍在继续发展，但叔胺烷基醚和季铵烷基醚是主要的商品淀粉。尤其是季铵烷基醚是继叔胺烷基醚后发展起来的，各方面的性能均优于叔胺烷基醚淀粉，很有发展前途。

（1）叔胺烷基淀粉醚的反应原理

用含有 β -卤代烷、2,3-环氧丙基或 3-氯-2-羟丙基叔胺，在强碱性下处理淀粉乳，淀粉的羟基醚化形成叔胺醚，用酸处理转化游离的氨基为阳离子叔胺盐。

用来制造叔胺烷基淀粉的卤代胺包括 2-甲基胺乙基氯、2-乙基胺乙基氯、2-甲基胺异丙基氯等。以 2-乙基胺乙基氯为例反应式如下：



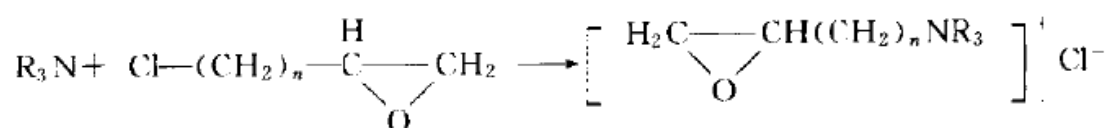
淀粉在碱性条件下，能有效地与 2-乙基胺乙基氯反应，在淀粉大分子的羟基上引入含胺基团，再在酸性条件下，使叔胺发生质子化，并形成阳离子基团，制得阳离子淀粉。用碱处理的目的主要是：①活化淀粉大分子中的羟基；②使 2-乙基胺乙基氯形成一个化学活泼性高的环状乙基亚氨基离子，它很易与碱-淀粉络合物发生反应。反应的第一阶段倘若使用 NaOH 处理淀粉及保持碱性的反应条件时，为了防止淀粉的膨胀及糊化，常需加入氯化钠或硫酸钠等盐类。一般这阶段的反应物的 pH 值控制在 10~12。反应的后阶段，必须使用酸中和或酸化。

尽管制备叔胺烷基淀粉醚所用的阳离子剂成本较低，但由于叔胺烷基淀粉醚只有在酸性条件下呈强阳离子性，因此它在造纸上的使用受到了一定的局限，一般适宜偏酸性条件下的抄纸。

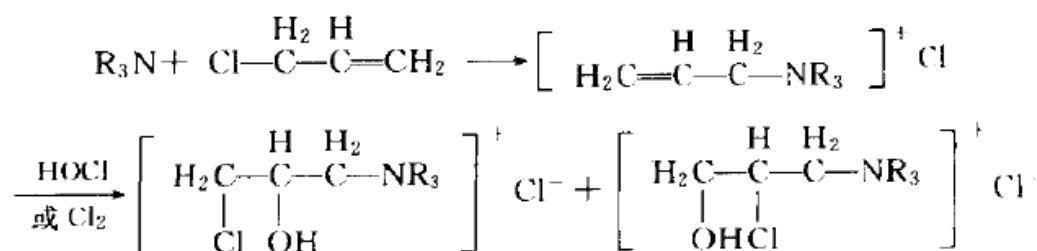
(2) 季铵烷基淀粉醚的反应原理

与叔胺淀粉醚相比，季铵淀粉醚阳离子性较强，且在广泛的 pH 值范围内均可使用，深受纸厂的欢迎，尤其是随着中性造纸的发展，季铵淀粉醚有了迅速发展，其中特别是由带环氧的阳离子剂制备的阳离子淀粉。由于其工艺简单，成本较低，发展更为普遍和迅速，值得我们充分重视。

阳离子剂的制备 化学反应式：

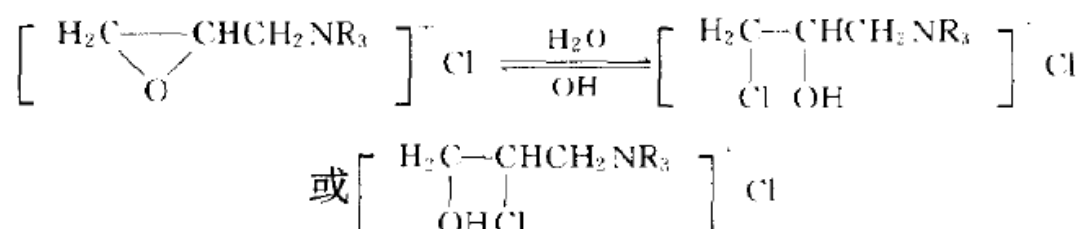


也可用氯丙烯为原料制备：



环氧试剂与氯代醇试剂在不同的 pH 值条件下可以互相迅速

转化。



其中 R 为 C₁~C₃ 直链烷烃。

利用环氧氯丙烷或氯丙烯制备阳离子剂的方法很多，产品有固体结晶，也有含水溶液。在国内已有商品出售，但价格较贵。从上面的反应机理分析可知，粗品阳离子剂含有残余的环氧氯丙烷及其副产物，如 1,3-二氯丙醇等，因此有可能交联淀粉，并降低产品的分散性和应用效果，因此必须精制。另外，由于环氧基团过于活泼，其水溶液不够稳定，随着贮存时间的延长，往往会影响到淀粉的反应转化率。

环氧季铵型阳离子剂，由于其环氧基具有较强的反应活性，用其制备阳离子淀粉比较容易。可以用湿法、干法、半干法和就地阳离子化制备工艺。几种工艺各有其优缺点。

湿法优点是反应条件温和，生产设备简单，反应转化率高。其缺点：①阳离子剂必须经纯化处理，否则残余的环氧氯丙烷与副产物会影响产品的质量；②必须增加化学试剂，如催化剂、抗胶凝剂等；③后处理困难，包括用大量的水洗涤和干燥；④三废问题突出。后处理时会有大量的未反应试剂与淀粉流失，造成严重的废水污染问题。

干法工艺的特点是：①阳离子剂不必精制，多余的环氧氯丙烷与副产物沸点比较低，一般在干燥过程中可除去；②不必添加催化剂与抗胶凝剂，成本较低；③不必进行后处理；④工艺简单，基本无三废；⑤反应周期短。缺点是反应转化率低，因是固相反应，对设备工艺要求比较高，同时反应温度高，淀粉在较高温度下容易解聚。

半干法工艺的优点很突出，除干法反应的②~⑤优点外，且反应条件缓和，转化率高。甚至利用本法将阳离子剂、碱催化剂与淀粉按一定比例掺和后，即使室温放置一段时间后，也能取得反应转

化率相当高的产品。因此，这是一种很值得推广使用的方法。

就地阳离子化工艺特点是：①价格低于商品阳离子淀粉。制备过程不必加抗凝胶剂（因不用担心淀粉凝胶化），产品也无需经过水洗、干燥、包装等处理，可一步到位，将合成好的淀粉胶液进行直接应用；②用户可根据自身的需要选择原淀粉的种类和调节取代度的大小。其缺点是工艺不容易控制好，容易造成产品质量和应用效果的波动。其方法与其他衍生物相似，在此不详述。

随着阳离子取代基数目的增加，阳离子淀粉的糊化温度逐步降低，其分散体更为稳定、透明，糊液的黏度比原淀粉大。阳离子淀粉与原淀粉相比糊化温度大大下降。原玉米淀粉的糊化温度一般为 72°C ，而 DS 为 0.025 的阳离子淀粉，糊化温度为 60°C ，DS 为 0.05 时，糊化温度约 50°C ，DS 为 0.07 时，已可以室温糊化，冷水溶解。随取代度提高，糊液的黏度、透明度和稳定性明显提高。

阳离子化破坏了天然淀粉的微晶区结构，从 X 射线衍射试验表明，随着阳离子化取代度的增加，X 衍射图像渐渐减少。这一结构变化也说明了许多物理现象：阳离子淀粉的糊化温度，随取代度的增加而降低；阳离子淀粉浆的澄清性及稳定性有了提高；凝胶现象有了减弱；阳离子淀粉有高的分散性及溶解能力，在取代度 0.07 时已具有可冷水膨胀性等。

阳离子淀粉对阴离子型染料有明显的着色效果，尤其是酸性暗褐素（Fuscin）染料及带黄光的浅绿色 SF 染料，常用于检验阳离子淀粉，着色均匀。若是不着色，则不是阳离子型淀粉；若着色不均匀则表明是一种掺和物，有非阳离子淀粉存在，或是一种不均匀的阳离子化反应的产物。

成膜性比天然淀粉有了明显的提高，较为柔韧，较完整，透明度也有提高。这是由于所引入的阳离子基团，一般有较长的分子链，柔顺性也较大，具有良好的内增塑效应。

阳离子淀粉的另一特征是带正电荷，由于受静电作用的影响，阳离子淀粉对阴离子物质的吸附作用很强，且一旦吸附上，则很难脱离开来。因造纸的纤维、填料均带阴电性，很容易与阳离子淀粉

的分子相互吸附，这种性质在造纸上尤其有用。在造纸工业中曾作过对比试验：以 95℃ 热淀粉液处理纤维素纤维网，用阳离子淀粉液时，纤维网上保留有所吸附的淀粉量超过 85%；而用阴离子型或非离子型变性淀粉时，纤维网上所吸附的淀粉量少于 80%。取代度低于 0.06 的阳离子淀粉，在较宽广的 pH 值范围内（微碱性至酸性）其吸着作用量可达 90%。显然，阳离子淀粉液必须充分地分散才是有效的。煮熟后，在显微镜下观察应看不到颗粒状物质。对合成纤维来说，在纺织加工过程中，往往会在这些纤维表面积聚了大量阴电荷，造成纺织加工困难。在上浆时，阳离子淀粉的使用不仅促进了对纤维的黏附性，而且有消除静电的效能。

商业上所用的阳离子淀粉，一般都为低取代度产品， $DS = 0.01 \sim 0.08$ ，含氮量在 0.15%~0.70% 左右。在造纸工业及纺织工业用的主要是 $DS = 0.02 \sim 0.04$ 的产品，含氮在 0.25%~0.5% 左右。

3.4.6 接枝共聚淀粉^[32,33]

接枝共聚淀粉（graft-copolymerized starch）是以淀粉为主体通过化学上的或物理学上的方式，使某些烯烃类的单体以一定的聚合度接枝到淀粉的大分子上；或以某些低聚合度的合成物用一定方法嵌接到淀粉大分子上。接枝共聚淀粉的最早一批专利发表在 1953 年前后，较为成熟的研究报道始于 1962 年，进行较为系统的综合评论还是 1977 年以后的事。有人把接枝共聚淀粉称之为第三代变性淀粉（第一代为酸解、氧化及交联淀粉；第二代为醚化、酯化及阳离子淀粉）。淀粉能与丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯和其他人工合成单体起接枝反应生成淀粉接枝共聚物。这是天然聚合物与人工合成聚合物在化学上结合的一种途径。淀粉分子链上连接上这些人工合成的高分子单体，因而具有天然和人工合成的两类高分子性质。不同的接枝单体、接枝百分率、接枝效率、接枝频率和平均分子量，可以制得各种具有不同性能的产品。接枝百分率是指接枝共聚物含有接枝高分子的质量百分比；接枝效率是指接枝量占单体聚合总量的百分比；接枝频率是指接枝链之间平均葡萄糖单位数目，由接枝百分率和接枝共聚物平

均分子量计算而得。另外，接枝的高分子为二元以上时，不同高分子的接枝比例也影响共聚物的性质。淀粉接枝共聚物在造纸、纺织、塑料、工业废水处理和吸水剂方面有着广泛的应用前途。

接枝共聚反应是合成单体起聚合反应，生成高分子链，经共价化学键接到淀粉分子链上，简单表示于图 3-1。图中 AGU 为淀粉链的脱水葡萄糖单位，M 为人工合成单体。人工合成单体在接枝反应中，一部分聚合成高分子链，接枝到淀粉分子链上，另一部分聚合，但没有接枝到淀粉分子上，后一种聚合高分子称为均聚物。淀粉接枝共聚物所采用的命名法是由 Ceresa 建议的。

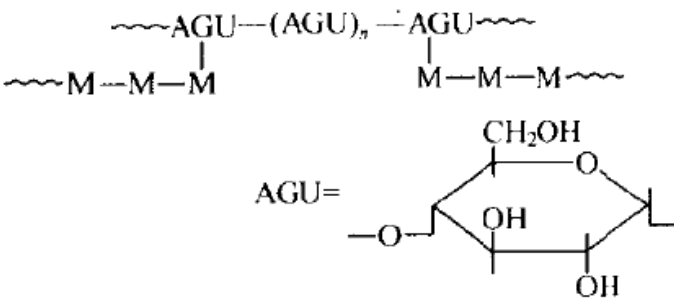


图 3-1 淀粉接枝共聚物结构示意图

接枝共聚物中淀粉链上连接有合成高分子的支链，其中为聚丙烯酸、聚丙烯酰胺等所形成的共聚物则溶于水；若支链为聚丙烯腈、聚丙烯酸甲酯等，共聚物则不溶于水。根据上述结构来看，淀粉接枝共聚反应是在淀粉骨架上引发成游离基，而后再使游离基和可聚合的乙烯基和丙烯基单体发生反应。接枝共聚的方法，根据其原理可分为三类：游离基引发接枝共聚法、离子相互作用法和缩合加成法。在淀粉接枝共聚反应中主要采用游离基引发接枝共聚法。目前工业生产应用的引发方式有：铈离子氧化法、Fentons 试剂法和辐射法。

(1) 铈离子氧化法

最常用的化学引发剂是铈离子，如硝酸铈铵 $[Ce(NH_4)(NO_3)_6]$ 。铈离子（四价）氧化淀粉生成络合结构的中间体[淀粉-Ce(IV)络合结构]，Ce(IV)被还原成 Ce(III)，一个氢原子被氧化，葡萄糖单位的 C₂—C₃ 键断裂生成淀粉自由基，淀粉自由基与单体起接枝反

应。自由基也能再被 Ce(IV) 氧化而消失。

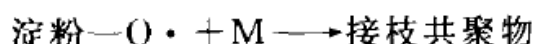
接枝的单体可以是丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等，其中最常用的是丙烯腈。接枝百分率随丙烯腈的浓度增高而增长，但接枝频率没有明显变化。铈盐作为引发剂，其引发反应活化能较低，在室温附近就能顺利进行，而且引发速度快，引发效率较高，铈盐不能引发烯类单体均聚，因而反应体系中均聚物含量较少。铈盐在使用中也存在一些缺点，如引发甲基丙烯酸接枝，其转化率和接枝率都较低，价格昂贵，用量较大，工艺条件要求较严格，引发反应初期体系温度急剧上升，需要一定的控温措施，这些都限制了铈引发体系的工业应用。

(2) Fentons 试剂法

它是一种含有过氧化氢和亚铁离子的溶液，是一个氧化还原系统。亚铁盐（如硫酸亚铁铵）首先与过氧化氢反应放出一个氢氧游离基。



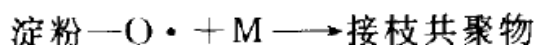
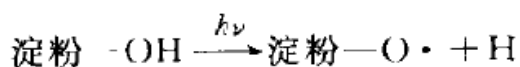
这个游离基从淀粉链上夺取一个氢原子形成水和一个淀粉游离基，以此形成淀粉接枝共聚物。



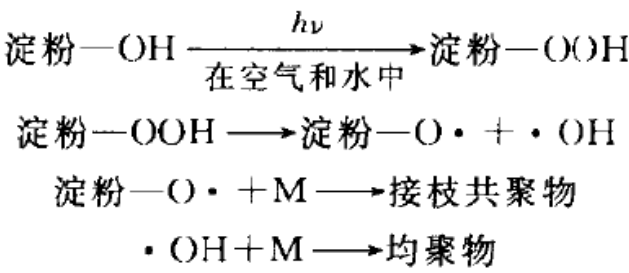
常用的单体有丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯等。这种体系的过量引发剂易于消除而不带废渣，无污染，与铈盐相比，产品成本大为降低，但接枝率低，均聚物多，而且过氧化氢贮藏过久易失效，引发效率和重现性较差。

(3) 辐射法

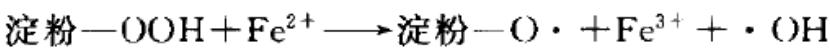
用放射性元素如 ^{60}Co 的 γ 射线照射，淀粉先被照射引发，产生自由基，然后加入高分子单体的水溶液，在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 起反应。为了防止空气中氧气的不利影响，照射是在氮气中进行，在无氧存在的条件下，淀粉自由基的稳定件较高。



辐照过程中，淀粉也有可能先形成过氧化物，然后再分解成自由基进行接枝共聚。



如果加入还原剂 Fe^{2+} ，则均聚物大量减少。



辐照时低温、低水分含量和无氧条件下，利于增加自由基的稳定性。所用的单体有丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸甲酯-苯乙烯混合物等。乙烯乙二醇、丙三醇、环己醇等能加速接枝反应，以乙烯乙二醇效果最好。

在淀粉接枝共聚反应中，采用哪种方法主要根据接枝共聚作用所选择的单体来决定的。淀粉接枝共聚物根据选用不同的接枝单体、不同的制备方法和工艺配方可以获得许多具有不同功能特性的新型化工产品。接枝淀粉的生产过程一般是：首先对原淀粉进行预处理，使淀粉颗粒变细或与受热已糊化的淀粉在水中进行，增加原淀粉颗粒的表面积，以便在淀粉大分子上产生更多的游离基，从而提高淀粉的接枝率。通常在氮保护下进行，这样利于淀粉自由基的稳定性。然后对 pH 值进行调整，避免 pH 值过低对接枝参数的影响，使用适量的引发剂引发淀粉游离基之后，选择单体进行接枝，产生共聚反应，所得共聚物经洗涤、干燥，即可得到成品。

淀粉经过接枝共聚后，其分子链上连接有合成高分子的支链，这样它的性质就发生了很大变化，其所得共聚物便具备了二类高分子的性质。不同来源的天然淀粉品种与最终产品的结构及性质没有很大的关系。淀粉接枝共聚物的性质主要取决于共聚单体的原有性质、接枝频率和接枝侧链平均聚合度。

3.4.7 预糊化淀粉^[34~36]

预糊化淀粉（pregelatinized starch）又称预胶凝淀粉、 α -淀粉粉。预糊化淀粉的定义很多：“预糊化淀粉是一种预蒸煮和干燥后

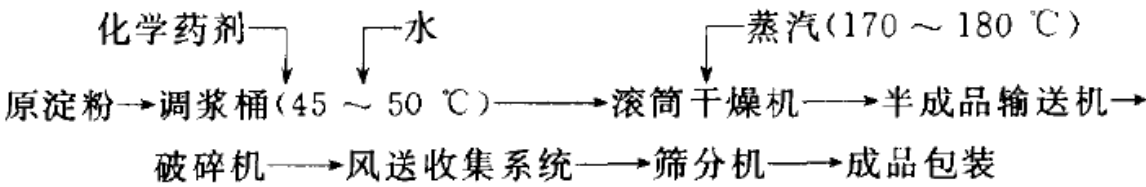
溶于水能形成黏性糊状物的‘方便产品’”；“淀粉经糊化后，迅速在保持高温状态下干燥而获得的一种变性淀粉”；又被称为“冷水扩散淀粉”、“糊化”或“煮沸”淀粉，一般指失去偏光十字特性后膨胀的淀粉颗粒，这种淀粉也失去或保持原有淀粉的颗粒结构。国际标准组织中关于淀粉的定义中称预糊化淀粉为“淀粉糊干燥而到的一种变性淀粉（添加或不添加化学试剂），冷水接触或使其胶态分散时，具有明显的膨胀特性”。

预糊化淀粉是一种加工简单、用途广泛的变性淀粉，它的生产始于半个世纪之前，但在我国预糊化淀粉的生产和应用起步较晚。

原淀粉具有微结晶（胶束）结构，冷水中不溶解膨胀，对淀粉酶不敏感，这种状态的淀粉称为 β -淀粉。将 β -淀粉在一定量的水存在下加热，在水中发生润胀与水合的过程，使之糊化，规律排列的胶束结构被破坏，分子间氢键断开，水分子进入其间，淀粉分子上的羟基与水分子高度水化。这时在偏光显微镜下观察失去双折射现象，结晶构造消失，并且易接受酶的作用，这种结构称为 α -结构。这一过程也就是淀粉糊化的机理。已 α 化的淀粉为了防止 β 化必须迅速进行干燥处理，脱出 α -淀粉中水分。因此，完全糊化的淀粉如在高温下迅速干燥，蒸发掉挤入淀粉颗粒中使氢键断开的水分子，将得到氢键仍然断开的、多孔状的、无明显结晶现象的淀粉颗粒，即为预糊化淀粉。淀粉的 α 化能否顺利进行，除与淀粉颗粒本身的结构有关外，还受淀粉的含水率、加热温度、保温时间、添加剂化学成分等因素的影响。因此，工业上生产 α -淀粉的原理就是在热滚筒表面使淀粉乳充分糊化后，迅速干燥；或在挤压设备内淀粉受到高温高压作用，从微细的喷嘴喷出，压力骤降，淀粉颗粒瞬间膨化，由原 β 结构转为 α -结构。

据报道，国外生产预糊化淀粉的方法有：热滚法、挤压法、喷雾法、脉冲喷气法、薄片蒸熟法及其他方法。目前我国生产预糊化淀粉主要采用热滚法，也有用挤压法的。国外发展挤压法，设备投资较热滚法节省约 1/2，能源消耗小，生产成本低，颇有发展前途。

热滚法 也称为滚筒法，有单滚筒和双滚筒两种类型。双滚筒式的两个滚筒的运转方向是相反的。具体操作是将蒸气通入滚筒的圆心中，升温到 150℃ 左右，在单滚筒上或两个滚筒之间输入淀粉液，使之糊化，在滚筒表面形成薄膜，脱水干燥后，通过安装在滚筒上的刮刀，将薄膜刮下进入收集器，然后粉碎、过筛、包装即得成品。单滚筒式生产是在一个滚筒上装有附加的小滚筒，在其前方有两个以上的滴孔滴下淀粉乳液，在滚筒上形成 2~3 层重叠薄膜，然后也是用小刀刮下，经粉碎、过筛、包装即得成品。滚筒一般由铸铁、铸钢或钢板焊接制成。用热滚法生产预糊化淀粉的影响因素有：滚筒材料、滚筒表面温度（常用饱和水蒸气，压力范围为 0.5~1.0 MPa，120~150℃）、浆液浓度、滚筒转速、布膜厚度、原料品种、调浆水质、添加剂类型、环境空气的温度和流速等。用热滚法生产预糊化淀粉具有生产连续、操作方便、热效率高（约 70%~80%）、干燥速率大、产品干燥质量稳定、适应范围广、供热介质简便及能耗低等优点。单滚筒式几乎利用了滚筒全部表面，因此热效率和能效率均高，但由于滚筒和附加滚筒之间的剪切力引起黏度下降，操作比较麻烦。单滚筒具有布膜方式任选和有效干燥面积大等优点。



挤压法 这种方法与挤压膨化的原理相同，将淀粉喷混入一定水分和助剂，输入挤压腔内，在 120~160℃ 温度下由低压区挤向高压区，从终端微孔（孔径 1~3 mm）喷爆出来。此时淀粉颗粒瞬间膨胀，其 β 结构转成 α -结构，即由生淀粉转成熟淀粉，然后经干燥、粉碎和过筛即得成品。该法生产的预糊化淀粉由于受到高强度剪切力，黏度低，弹性几乎没有，适宜制作各种小食品、保健食品、饲料和发酵原料。挤压机分成单螺杆和双螺杆两种类型，两者在性能上有所不同。

喷雾法 淀粉乳预先经蒸煮为热糊液，然后利用喷雾干燥原

理，用高温气流将浓度为 5%~8% 的糊液喷入干燥塔内雾化干燥。雾化过程由高压单流体喷嘴和双流体喷嘴完成。雾化媒介为压缩空气和蒸汽。喷雾法的特点是无需单独的粉碎过程即得到呈空心球状的颗粒成品。由于淀粉乳经糊化后，黏度剧增，使喷雾过程显得复杂和困难。另外，由于所使用的淀粉乳浓度为 5%~8%，因而干燥时需除去的水分多，加上排气的温度在 80~100℃，造成能耗大，热效率低（一般只有 50%~55%），生产成本低，所以暂时不能工业化生产。

脉冲喷气法 该法于 1988 年获美国专利，是一种生产预糊化淀粉的新方法。一个频率为 250 次/s 的脉冲喷气式燃气机产生 1371℃ 的喷气，将进入水分为 35% 左右的淀粉乳在几毫米之内雾化、糊化和干燥，然后在收集器内收集成品。通过改变喷气管的尺寸形状、进料量、进料口的位置和喷气量，可调整淀粉乳的温度、含水量和停留时间等，从而保证成品的质量。据报道，该法具有热效率高、生产率高、适应性广（含固量 30%~35%）和产品黏度稳定等优点。

薄片蒸熟法 淀粉乳在捏和器中揉成含水 50% 的面团，用圆辊压成 2 mm 厚薄片，经蒸熟 α 化后，用 80℃ 以上的温度进行干燥，然后磨成细粉即得成品。这是生产预糊化淀粉最原始的一种方法，由于间歇生产，生产率低，目前已基本不采用。

除上述方法外，还可用微波法、远红外线法、烤箱法等生产预糊化淀粉。这些方法都基于原始的薄片蒸熟法，所不同的只是热源而已。这些方法都存在间歇生产、生产率低和粉碎困难等缺点，因此大生产中基本不采用。

生产 α -淀粉的方法有多种。就其机械设备而言有螺旋挤压机、双辊干燥机、喷雾干燥机、红外线干燥机等。各种方法有其自身的优缺点：螺旋挤压机生产 α -淀粉基本上不需加水，能够用内摩擦热来维持挤压温度，同时利用原料的效率高，另外也只需低费用的热源来干燥，所以这种方法被认为最经济，但不足之处是 α -淀粉的质量难以保证；双辊干燥机生产 α -淀粉黏度高、 α -化度也能满足要

求，但只利用了双辊一半的面积，因此热效率不理想，且设备复杂、电耗大、产量低；喷雾干燥机生产 α -淀粉具有处理能力大、干燥时间短等优点， α -淀粉质量也能保证，工艺过程也得到了简化，但能耗大；现在红外线干燥机在 α -淀粉生产领域也开始使用，对保证 α -淀粉的质量和降低能耗方面具有显著的特点，但所需的技术含量较高，对小批量生产不适合。

预糊化淀粉的主要性能如下。

① 颗粒 预糊化淀粉由于加工方法不同其颗粒形状及视密度亦有差别，喷雾法生产的产品为空心球状，视密度小；微波法生产的产品为不规则的类球形，视密度大；滚筒法和挤压法生产的产品为薄片状，视密度居上两种方法之间。

② 黏度 预糊化淀粉一般用作胶黏剂，因而黏度指标特别重要。不同原料品种的淀粉和同一原料用不同加工方法，制得的产品其黏度不一。

③ 溶解度 预糊化淀粉粒径越小则产品的溶解度越大，成糊的黏度越高，表面粗糙度越小。但太细则会由于淀粉团表面溶解速度太快而形成膜，从而阻止内部淀粉颗粒的溶解。一般粒径在40~400目之间，最常用的是80~200目。

④ 水分含量 预糊化淀粉的水分与原料品种有关，通常在5%~10%。含水量是保持预糊化淀粉颗粒呈氢键断裂的多孔状不致老化最重要的条件之一，否则即使完全糊化的淀粉也会很快老化。预糊化淀粉能在冷水中溶胀溶解，形成具有一定黏度的糊液，凝沉性比淀粉小。

预糊化淀粉的基本特性可以认为是能够在冷水中溶解溶胀，形成具有一定黏度的糊液，粘接力强，黏韧性高，且其凝沉性比原淀粉小。这一特性可用 α 化度、黏度、粒度等指标来衡量，当然其他指标如白度、视密度、膨胀度、可分散性、弹性也是较重要的。 α 化度是指一定数目的产品中预糊化淀粉所占比例， α 化度直接影响产品的质量，国外市场销售的预糊化淀粉必须达到一定的 α 化度（如80%）才准以销售。预糊化淀粉常用作胶黏剂，因而黏度也是

一个重要指标。预糊化淀粉成品的粒度直接影响产品的黏度、溶解能力及成糊表面的粗糙度。

3.4.8 糊精

淀粉受酸、酶、加热或其他作用引起降解所产生的多种中间产物的混合物称为糊精 (dextrin)，但不包括单糖和低聚糖。所有糊精产物都是脱水葡萄糖聚合物，分子结构有直链状、支链状和环状。糊精稍溶于冷水，易溶于热水，是一种通用胶黏剂。工业上生产的糊精有麦芽糊精、环状糊精和热解糊精三大类，淀粉经过酸解、酶解、酸酶结合水解，葡萄糖值在 20 以下的产物为麦芽糊精。淀粉经用嗜碱芽孢杆菌发酵发生葡萄糖基转移反应得环状分子称环状糊精。它有 3 种产品，分别由 6、7 和 8 个脱水葡萄糖单位组成，称为 α 、 β 和 γ 环状糊精。糊精的制法有热解法（熔烘）和酸法两种。前者是将淀粉在 200~270 °C 熔烘，得到褐色糊精；后者是先用稀释的盐酸或硝酸水溶液均匀浸渍淀粉，然后干燥至含水 10% 以下，再进行熔烘、冷却。在 120 °C 左右熔烘得白色糊精，在 150~200 °C 熔烘则得到黄色糊精。利用热解法使淀粉降解所得产物称为热解糊精，有白糊精、黄糊精和英国胶或称“不列颠胶”三种。它们之间的差异在于对淀粉的预处理方法及热处理条件不同。白糊精和黄糊精是加酸于淀粉中加热而得，前者温度较低，颜色白；后者温度较高，颜色黄。英国胶是不加酸的，加热到更高温度而得，颜色为棕色。热解糊精产量大，应用广，一般讲的糊精就是指热解糊精，也是本节要介绍的主要内容。

1804 年最早报道了用加热干淀粉生产糊精，1811 年在美国用焙烘法生产糊精用以代替树胶。“糊精”的名称首先由 Biot 和 Pexsoz 提出，在稀硫酸存在下加热马铃薯淀粉，得到冷水可溶性的产品，与碘相遇呈红色，由于其水溶液的旋光性方向，而被称为“糊精”。

淀粉经干燥转化成糊精，发生的化学反应很复杂，主要的化学反应为水解反应、复合反应和葡萄糖基转移反应。这三种反应发生的相对程度因转化条件不同而有一定差异，在转化初期，水解反应

是主要的，虽然也可能发生复合反应；当温度升高，复合反应增加；温度更高，则葡萄糖转移反应是主要的。水解反应是由于水分子存在，酸可催化断裂淀粉中 α -1,4-苷键和 α -1,6-苷键。淀粉分子变小，黏度降低，还原性增加，水解反应主要发生在干燥工序和糊精化工序初阶段。水解反应生成的较小分子，在高温时分子间又经 α -1,6-糖苷键结合，放出一个水分子，生成支链分子，称为复合反应。复合反应引起分子增大，还原性降低，黏度稍有增高。在糊精化的过程中，淀粉的还原性先增高，到达最高值后又降低，就是由于先发生水解反应，后又发生复合反应的缘故。生产白糊精时，是在较低温度下加热，水解反应是主要的。生产黄糊精时，有复合反应发生。葡萄糖基转移反应是 α -1,4-苷键水解后，接着与邻近分子的游离羟基再结合，形成分支结构，生成 α -1,6-支链分子，这个反应与复合反应不同，不放出水分子。水解反应产生的葡萄糖、麦芽糖在酸性或碱性条件下，高温时还具有焦糖化作用。糖在强热下发生脱水、裂解、缩合等复杂反应，形成浅棕色至深褐色的有色物质。这就是黄糊精和英国胶具有米黄色至棕色的原因。

由于工艺过程、焙烧温度和时间以及应用要求的不同，制得的糊精产品在水溶性、粘接力和颜色上都有一定差别。热解糊精的制造有四个主要阶段：预处理、干燥、热转化和冷却。各种产品的生产条件与物理性质见表 3-30。

表 3-30 生产糊精的条件和产品的物理性质

生产条件及产品性质	白 糊 精	黄 糊 精	英 国 胶
反应温度/℃	110~130	135~160	150~180
反应时间/h	3~7	8~14	10~14
催化剂用量	高	中	低
溶解度	从低到高	低	从低到高
黏度	从低到高	低	从低到高
颜色	白色至乳白色	米黄至深棕色	浅棕色至深棕色

① 预处理 一般用 10%~15% 的盐酸喷入淀粉中，并搅拌均匀。虽然硝酸、硫酸、磷酸、一氯乙酸和次氯酸等都可作为酸性催

化剂，但工业上常用的是盐酸，这不仅因它催化效能高，用量少，而且价格便宜，具有挥发性，易于混合均匀，在转化过程中一部分挥发掉，有时可省去中和工序。盐酸的用量是 $0.05\% \sim 0.15\%$ （相对于淀粉量，视产品品牌号而不同）。预处理的最关键问题是确保酸性催化剂在淀粉中均匀分布，为此生产中常采用防腐蚀的立式或卧式混合器，用喷射器将其以很细的雾滴均匀喷洒在混合器中不断搅拌的淀粉上，混酸后放置短时间有助于酸分散均匀。生产高质量糊精产品需用氧化性催化剂，如氯气，其突出优点是不像盐酸水溶液会使淀粉膨胀，并且有氧化作用，制得的糊精稳定性高，不易凝沉，配制成的浆糊透明度高。也可用一氯乙酸为催化剂，降低预干燥中由于水分含量高而引起的水解反应，在较高温度下，一氯乙酸分解成氯化氢起催化作用。先用一氯乙酸，后用氯气生产的白糊精产品颜色洁白，粘接力强，糊液干燥生成膜具有高光泽性。在英国胶制备中，常不希望有酸的催化水解作用。在碱性条件下，淀粉也能转化成糊精，称为碱转化。碱转化催化剂有磷酸三钠、磷酰氢二钠、碳酸氢钠、碳酸氢铵等。

② 干燥 常采用气流干燥或真空干燥，以便快速除去水分，这种方法可以单独作为一个阶段，也可与后面的热转化结合在一起，这是黄糊精和英国胶的生产中，必不可少的工序之一，一般淀粉含水量控制在 $1\% \sim 5\%$ 的范围内，而白糊精并不需要严格的干燥。

③ 热转化 热转化的设备有间歇操作和连续操作两类，要求使物料均匀受热，达到糊精化的要求。加热通常用油浴、蒸汽浴夹套或蛇管。局部过热可能引起淀粉焦化（淀粉在 $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始焦化），严重时还可能引起爆炸，尤其在转化后期，应避免出现粉尘爆炸危险。欲制得高质量的均匀产品，整个转化过程应保证有良好的搅拌作用及均匀的热量分布。振动和流化床设备被认为可缩短转化时间，提高产品质量和均匀性。转化温度与时间可以有很大的差异，主要取决于所制产品的种类及设备的类型。温度范围一般在 $100 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加热时间从几分钟到数小时。

④ 冷却 反应终点大多根据色泽、黏度或溶解性来确定，而这时糊精尚处转化活化状态，因此需快速冷却使其尽快停止转化。若转化作用的 pH 值很低，产品需中和。中和试剂可用碳酸钠、磷酸盐或暴露在气态氯中。有时产品还需要湿平衡（增湿），通过复湿塔几次，与湿空气接触，达到平衡水分的目的，再过筛、包装。

生产实例如下。

① 白糊精 取 100 kg 玉米淀粉投入装有搅拌器的金属容器内。将工业盐酸 280~300 ml 稀释于 400 ml 水中，开动搅拌器在 10 min 内将全部盐酸喷入淀粉内。连续搅拌 30 min，使淀粉与酸均匀混合，放置室温 24 h。移入转化釜内，在 3~4 h 内物料温度升到 150℃，在最初 1 h 内急速升温至 110~120℃，蒸发淀粉中的水分，维持约 1 h，再加热使温度每分钟升高 0.3~0.5℃。达到 150℃时，开始检查终产品，合格后迅速将糊精放入夹层冷却桶中冷却，调整水分，通过 80 目筛，成品包装。

② 黄糊精 取 100 kg 玉米淀粉投入装有搅拌器的金属容器内。将工业盐酸 200 ml 稀释于 400 ml 水中。开动容器的搅拌，用喷雾器把盐酸溶液在 10 min 内喷入淀粉中，继续搅拌 30 min，室温放置 24 h 后，移入转化器中加热 1.5 h，使温度升到 180~200℃。8 h 后开始检查产品，合格后放入水泥池中继续反应 40~50 min，最后在冷却桶内冷却，成品包装。

③ 英国胶（不列颠胶） 先将淀粉的水分降至 5% 以下，在平底加盖的铁锅内直接用火加热焙烧，并连续搅拌，温度很快升到 120~130℃，然后放慢加热速度，使淀粉中的水分缓慢蒸发。水分降低以后升温至 175~200℃进行降解，10 h 后开始检查产品，反应达终点，冷却桶内冷却，干品有吸湿性，待吸收水分达平衡时包装。

糊精的主要性能如下。

① 颗粒结构 在显微镜下观察，糊精的结构与原淀粉基本相似，大小也几乎相等，但是糊精淀粉颗粒的表面有破裂和脱皮现象。

② 糊的黏度 在淀粉转化成糊精过程中，虽然颗粒结构没有明显变化，但是当糊精在水中蒸煮成胶体后，其黏度明显低于淀粉糊。这种现象说明淀粉的分子链在糊精化过程中水解成短链，所以利用糊精能够制成高固形物、低黏度的胶体，一般来说，糊精胶体在冷却或凝沉时黏度增加不明显。白糊精有一个很宽的黏度范围，随着转化度的提高黏度逐渐下降。黄糊精亦如此，但当转化作用使溶解度开始达到 100%，则黏度降低率减慢，最后降到一定值。英国胶的黏度较白糊精及黄糊精大，随着转化度提高，开始黏度有所下降，然后逐渐上升。

③ 溶解性 淀粉转化成糊精以后水溶解度明显增加，在室温下能够部分，甚至全部溶解在水中。白糊精溶解度为 65%~95%，几乎所有的黄糊精都是 100%可溶的，英国胶溶解度范围从 70%~100%，相同转化度下，英国胶的溶解度大于白糊精。

④ 颜色 淀粉转化成糊精以后颜色发生变化。糊精的色泽受转化温度、pH 值及转化时间的影响。一般转化温度越高和转化时间越长，色泽越深；pH 值高时较 pH 值低时色泽加深速度快。焙烧程度低者为白糊精，颜色灰白；高者为黄糊精，颜色浅黄。糊精的表观颜色变化代表其性质的不同，颜色越深，水溶解度越高。

⑤ 蒸煮变化 白糊精蒸煮以后，新鲜糊的色泽依据转化程度由浅白色逐渐加深为浅黄色，当糊冷却至室温时变成透明的、近白色。进一步冷却时，糊浓缩、回生形成软质凝胶体。转化程度越低，糊黏度稳定性越差。高转化度糊精的胶凝性很差，但流动性好，黏度稳定性高。黄糊精颜色由浅黄色至黄褐色，蒸煮以后糊颜色更深些，但透明度强于白糊精，成膜后仍保持着高的透明度。白糊精和黄糊精之所以有如此差别，是因为在初期的白色糊精阶段被切下的分子在高温下转移到 C_3 、 C_2 上再行聚合，形成分枝率较高的黄糊精。糊精的分枝率越高则粘接力越强，溶液在高浓度时不易老化，性能趋于稳定。

⑥ 水溶解液的稳定性 糊精水溶液的稳定性有很大的差异，取决于反应程度、糊精种类、原淀粉的特性及添加剂的影响。一般

说，反应程度深的产品稳定性高；黄糊精的稳定性高于英国胶，而白糊精最低。原料淀粉中支链淀粉比例高的淀粉稳定性高。白糊精溶液的支化度约 2%~3%，稳定性一般是较差的，冷却及放置时会形成不透明的浆液。英国胶的糊精支化度可达到 20%~25%，在相同转化度时，英国胶水溶液稳定性比白糊精高。黄糊精有较高转化度，黄糊精溶液比英国胶胶液稳定。提高糊精溶液的稳定性常用的方法是使用添加剂，最常用的添加剂是硼砂。

⑦ 还原糖 不同的糊精品种，还原糖含量不一样。白糊精随着转化作用的进行，还原糖稳定地上升到最高值。除高转化度类型外，所有白糊精的这个值是不断上升的。但是，在转化作用的后期，还原糖增加的速度较缓慢。而黄糊精和英国胶，当黏度下降时还原糖含量也开始减少。白糊精含 10%~12%，黄糊精含 1%~4%。

⑧ 薄膜性质 由热转化制品溶液制取的薄膜强度低于原淀粉溶液制取的薄膜。对同一类型的转化产品来说，其薄膜强度随转化程度增加或黏度降低而逐渐降低。黏度较低的糊精，可使用高固体量，因而形成的薄膜干燥速度快，并具有更快的粘接及涂抹后迅速粘接表面的能力。对同一类型的热转化作用来说，黏度越低或转化度越高，薄膜越容易溶解。黄糊精制得的薄膜可溶性最大，白糊精薄膜溶解性最差。糊精薄膜有结晶化特征，使薄膜有变脆及剥成碎片的倾向，添加增塑剂或吸湿剂可克服这个缺点。

3.5 淀粉类胶黏剂^[37]

最早将淀粉作为胶黏剂使用的是古埃及人，他们用含淀粉的胶黏剂黏结纸草条。目前，淀粉作为胶黏剂应用主要是在纸及纸制品中，如卷管、叠层、纸盒和纸箱的封糊、贴标签、平面上胶、粘信封、香烟粘缝、墙纸粘贴以及单、多层纸袋粘合等。目前各种淀粉胶黏剂的产品较多，例如纸品制造工业中就有原淀粉、稀煮淀粉、淀粉醚、蜡性淀粉以及稠煮、稀煮、化学改性的预糊化淀粉等。此外，作胶黏剂的淀粉产品还有糊精、阳离子淀粉、氧化淀粉等。在

石油化工不发达时，淀粉在胶黏剂行业占据了重要地位。自从合成胶黏剂产生以后，由于其优良的性质使得淀粉胶黏剂所占份额慢慢减少。进入 21 世纪以后，材料的良好环境性能将成为新材料的一大特点。淀粉作为一种无毒无害、价格低廉、可生物降解、对环境友好的天然可再生资源，在各行业中的应用日趋广泛。一大批以淀粉为原料的绿色化学品脱颖而出，市场前景广阔。特别是近年来，世界胶黏剂工业生产技术正朝着节省能源、低成本、无公害、高黏性和无溶剂化方向发展，淀粉胶黏剂作为一种绿色环保产品，已引起胶黏剂行业的广泛关注和高度重视。就淀粉胶黏剂的应用和发展看，采用玉米淀粉氧化的淀粉胶黏剂的前景看好，研究应用最多。

3.5.1 淀粉胶黏剂的生产原理及方法^[38]

原淀粉分子量较大，聚合度较高，约 160~6000，不溶于水，但在水中可溶胀、糊化。由于流动性及渗透性较差，用作胶黏剂时必须对淀粉的内部分子结构进行解体、降解。解体及降解方法实质上就是生产为变性淀粉的过程。目前的变性淀粉发展成为各种不同的品种，因此制备淀粉胶黏剂时根据各种不同品种选择不同工艺。淀粉经变性后形成了含有醛基、羧基及乙酰基的分子结构，本身可形成不同的交联结构增强其内聚力及与基材的粘接力。也可能与聚乙烯醇、苯酚、脲醛树脂、乙酸乙烯等进行交联共聚反应，形成了具有不同网状结构用途各异的胶黏剂。

淀粉胶黏剂的制备主要方法如下。

① 原始的浆糊法 它是将水和淀粉混合，升温或不升温搅拌均匀，即可使用。此法由于粘接力太弱，目前已没有在工业上使用。

② 碱糊法 它是将水和淀粉、稀碱混合，升温到 40℃，连续搅拌即成。此法工艺简单，所用原材料少。但因淀粉的性能基本没有变化，粘接力不理想而很少采用。

③ 糊精法 将淀粉变性成为糊精后使用。糊精法曾大量使用，由它制成的胶黏剂流动性能好，pH 值接近中性，腐蚀性小。但它不能使淀粉的性能发生变化，粘接力和防腐防霉能力差，不耐贮

存，工艺较复杂，终点难以控制，分子量大小波动大，质量不够稳定，因而有被代替的趋势。

④ 主体-载体法 将少量氧化淀粉加氢氧化钠，糊化后的稀糊物为载体，再将未糊化的淀粉或氧化淀粉作为主体混合在一起，靠上胶后的突然高温将生淀粉或氧化淀粉爆裂糊化制成。该法生产的胶黏剂适宜高速连续机生产瓦楞纸。但此法所粘合的纸板浸在水中，大约 20 min 瓦楞纸与地面纸就分离，纸板被破坏。因此，此种纸板不适合特殊要求的纸箱，如包装蔬菜、水果食品类所使用的纸箱，经常与水接触，并放在冰库贮存或冷藏车内运输，因此要提高胶黏剂的耐水性。近来出现了改进的主体-载体法。此法是在淀粉胶黏剂中加入一定量的脲醛，即生产出的是脲醛-淀粉胶黏剂。在加入脲醛之前必须先用盐酸中和，使 pH 值达到 9.1~9.2，然后加入 1%~2% 的脲醛，采用这种方法生产的淀粉胶黏剂其黏度明显增大，对于提高纸板的抗水性有一定的效果。

⑤ 氧化淀粉法 利用氧化淀粉生产淀粉胶黏剂。由于氧化淀粉中具有醛基和羧基，这种功能基团既增加了淀粉与纸纤维的粘接力，又提高了它的防腐防霉能力。而且氧化淀粉比原淀粉的分子链更短，使制得的胶黏剂流动性提高，便于在机上涂布，是目前应用广泛的方法。根据氧化淀粉的不同制备方法还可再细分，具体的见下节。

⑥ 固体胶黏剂的生产方法 此法所生产的胶黏剂为固体粉末状，有利于运输，且易于贮存，较液体胶黏剂有许多的先进性。

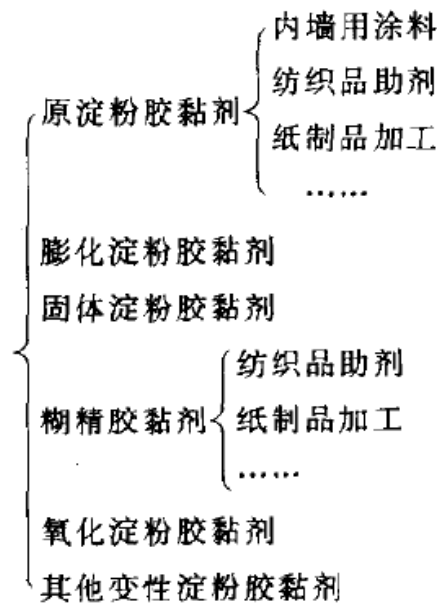
⑦ α -淀粉酶的应用 通常的淀粉胶黏剂固体含量较低，在使用时使纸板干燥时间延长，从而导致生产效率降低，生产条件控制不好，有时还会引起淀粉胶黏剂贮存期失效。为了增大淀粉胶黏剂的固体含量，最简单的方法是用 α -淀粉酶将淀粉长链分子水解为短链分子，使淀粉的黏度控制在一定的范围以适应纸箱行业的需要。

⑧ 高分散性淀粉胶黏剂生产法 这种淀粉胶黏剂是采用酶解-复合变性方法制得的一种新型淀粉胶黏剂，可用于纸箱、木材、金

属包装物的外表面彩色水性涂料的配制，是阿拉伯胶及桃胶的替代品。其生产大致工艺是，先将淀粉以水调成 25% 左右的粉浆，调整粉浆的 pH 值为 6.0~6.5，加入液化淀粉酶，加热后在 90~92 ℃ 保温液化 15~60 min，所得液化液冷却后进行变性处理，然后经过脱色、过滤、去杂、浓缩，再添加分散剂、润滑剂、消泡剂、杀菌剂等，调和均匀即得浅棕褐色不透明的黏稠液体。

3.5.2 淀粉胶黏剂的分类

淀粉胶黏剂的种类繁多，配方及性能各异，可根据它的用途、降解方式、合成工艺及与之接枝的单体类别进行粗略分类，但都不能全面的分清。本节按淀粉的处理方式不同分为原淀粉及各种变性淀粉，再结合用途分类如下：



3.5.3 原淀粉胶黏剂

原淀粉胶黏剂直接以淀粉为原料，常采用热降解或酸、碱、盐降解方式，再加入各种配合剂加工而成，一般按制备方式分为浆糊法和碱糊法。原淀粉胶黏剂生产工艺比较简单，操作指标也容易控制，但由于它的耐水性差，初黏力低，而且在贮存过程中容易分层和霉变，使它的应用受到了很大限制。目前一般是经过变性后再用于工业生产中。原淀粉已逐渐被变性淀粉所替代，仅在某些小用量上使用。

(1) 内墙用涂料

用易得的玉米淀粉生产涂料工艺简单，投资小，发展前景好，用于生产内墙涂料，较用 PVA 作基料生产的涂料，成本低 50%，同样适用于各种室内装饰涂料，并为充分利用玉米资源开辟了一条新路。

配方（质量份）

玉米淀粉胶	50	群青	适量
膨润土	10	磷酸三丁酯	适量
轻质碳酸钙	13	分散剂	适量
滑石粉	5	增稠剂	适量

操作过程：先将水加入带有搅拌的反应釜内，再在搅拌下混匀部分氧化玉米淀粉胶和磷酸三丁酯后，再加入余下的全部玉米淀粉胶。继续投入膨润土，搅拌均匀后再依次加入轻质碳酸钙和滑石粉，混合均匀，加入用溶剂溶解好的增稠剂，用高速分散机混匀。再加入其他助剂，在砂磨机或胶体磨中研磨。经检验合格后包装（见表 3-31）。

表 3-31 内墙用涂料检测技术指标

检测项目	技术指标	检测项目	技术指标
容器中状态	无结块,沉淀和絮凝	涂膜外观	平整,色泽均匀
黏度/s	30~75	耐水性	无脱落,起泡和皱皮
细度/ μm	≤ 100	耐干擦性(级)	≤ 1
遮盖力/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	≤ 300	贮存时间	6 个月无变化

(2) 纺织品助剂

纺织品印花是将各种染料或涂料调制成印花色浆，局部施加在纺织品上，使之获得各色花纹图案的加工过程。印花和染色一样，也是染料在纤维上发生染着的过程，但印花是局部着色。印花过程包括图案设计、花筒雕刻或筛网制版、色浆调制、印制花纹、蒸化和水洗后处理等几个工序。印花时为了防止染液的渗化，保证花纹的清晰精细，必须采用色浆印制。印花色浆一般由染料或涂料、糊料、助溶剂、吸湿剂和其他助剂组成。印花糊料是指加在印花色浆中能起增稠作用的高分子化合物。印花糊料在加入印花色浆前，一

般先在水中溶胀，制成一定浓度的稠厚的胶体溶液，这种胶体溶液称为印花原糊。

印花糊料必须具备的一些条件。①糊料在水中膨胀或溶解得到具有胶体性质的黏稠液体而成为用之于印花色浆的原糊。它必须具有一定的黏着力、流动性、可塑性、触变性和抗稀释性，以使在印花过程中能够不断地转印到织物上，使印出花纹的颜色深度、面积、均匀性和粗糙度能够符合原样的要求而不致造成深浅、渗化等疵病。②糊料必须具有良好的浸润性能。既能很好地浸润花筒，又能很好地浸润织物，还必须具有克服因织物的毛细管效应而引起的渗化现象的作用。③糊料在制成原糊后应具有一定的物理和化学稳定性。使原糊有利于存放，不会在存放过程中发生结皮、发霉、发臭、变薄等变质现象，在制成色浆后要经得起搅拌、挤轧等机械性的作用，在加入或遇到染料和化学助剂时有较大的化学相容性，这样可以防止水解、盐析、结块、嵌浆、刀口结皮等现象的产生。

小麦淀粉是丝绸印花中应用较为广泛的糊料之一。它价廉、成糊率高，制成色浆印制后给色量高，得色浓艳，黏度和透网性合适，用以印制精细花纹可以得到清晰的轮廓，本身无色、无还原作用，能耐弱酸弱碱。缺点是渗透性差，印花后水洗困难，不易去除；能与活性染料反应，不能用于活性染料印花。

配方

小麦淀粉	28 kg	水	100 kg
------	-------	---	--------

操作 先将淀粉加水搅拌均匀，用铜筛过滤后加入煮糊锅，加入约为总量 2/3 的水，启动搅拌器，开蒸汽加热，气压 78.5～98.1 kPa，煮约 1 h 后，加水至满量，升温煮沸 30 min，关汽，保温 15 min，开冷却水冷却至 30 ℃，加入防腐剂（石炭酸），其用量随季节不同，春秋两季 0.5 kg，夏季 1 kg，冬季不加。

配方

染料	x kg	小麦淀粉原糊	40～50 kg
防染盐 s	1 kg	水	加至 100 kg

在快速搅拌下将分散染料加到软化水中搅拌均匀后，加至原糊

搅匀，加入防染盐 s 和水至总量。此胶用于分散染料印花。

(3) 纸制品加工^[39]

淀粉胶黏剂的制造方法是将淀粉加入水中，依次加入配合剂，经加热搅拌糊化，或加入少量苛性钠在常温下糊化，制得淀粉胶黏剂。常温糊化时，淀粉水分散体浓度一般为 3%~10%。

浆糊是一种最简单的淀粉胶黏剂，国内是以小麦淀粉在 55~60℃ 水中糊化，再加入防霉剂——甲醛水溶液或苯酚及其衍生物而制得。浆糊主要用作办公纸张的胶黏剂。当作瓦楞纸箱用胶黏剂时，可通过刮浆机连续涂胶。此外，浆糊尚用于标签粘贴和服装制作粘贴用胶。浆糊广泛用于修裱工作。传统手工修裱技术使用的胶黏剂与一般的胶黏剂不同，特别是对档案材料有其特殊的要求，既要不损档案，又要使档案不易生虫长霉，修裱后的档案要柔软，不易变形，化学性能稳定，有适中的黏性和适当的粘接速度，色白或无色透明，pH 值接近中性或微碱性，具有可逆性。人们在长期的社会实践中比较发现小麦淀粉浆糊适合档案修裱使用。熬制浆糊的方法，通常是按淀粉：水=1：5 的比例（质量比），将干淀粉配制成淀粉液，然后加热并不断搅拌，温度控制在 70~80℃ 之间，淀粉受热过程中胶束结构解体，当淀粉膨化成糊状，颜色由白逐渐变暗，至半透明凝胶状，提起浆糊让其自然落下成线状时，即停止加热，并趁热用纱布或细罗过滤，再根据修裱需要，调配成稀稠适中的浆糊。现代淀粉浆糊的配方，通常是在小麦淀粉中加入少量甘油、明矾和乙萘酚（或甲醛），其中的甘油是作为增塑剂，可降低纸张的刚度，使裱后的纸张柔软；乙萘酚或甲醛是防腐剂，可在一定程度上防止淀粉发霉变质；明矾具有限制植物纤维润胀的作用，可降低吸潮性，降低纸张在润胀后的变形，有利于裱后纸张平展，还具有固定字迹色素的作用。

淀粉胶黏剂常用配合剂如下：交联剂有硼砂，用量为淀粉的 0.1%~0.5%，具有增黏作用，并提高耐水性；稀释剂有尿素、硫脲和硼酸等，用量为 3%~10%；防腐剂有甲醛和苯酚，用量为 0.5%~5%，硼酸也具防腐作用，用量为 1%~5%，增塑剂有甘

油、乙二醇或氯化钙等；表面活性剂有脂肪酸钠和硫酸高级醇酯钠，用量在1%以下。此外，乙醇、乙醚、三丁基亚磷酸酯及有机硅可用作消泡剂，用量为0.1%~0.5%；四氯化碳可作乳化剂。

配方

小麦淀粉	100	油酸钠	1
NaOH (30%)	25 ml	盐酸 (30%)	适量
甲醛	10 ml	水	300

制备工艺 淀粉与水混合后加入氢氧化钠，搅拌1h，中和至pH=7.5，再加入其他组分。此胶可用于日常浆糊。

配方

玉米淀粉	32	水	58
NaOH (30%)	23.3		

配方

玉米淀粉	24	硼砂	0.7
NaOH (30%)	9.6	水	40

上述两个配方都用于厚纸板中，粘接时加热固化。

配方

精制玉米面粉	100	聚环氧甘油醚	0.3
次氯酸钠	8~10	六偏磷酸钠	0.05~0.1
硫酸亚铁铵	0.1~0.5	水杨酸	0.1
氢氧化钠	1~4	水	420~500
硼酸钠	2.5		

制备及使用方法 ①在装有电动搅拌器及温度计的反应釜中，加入配比量的玉米面粉及温水（水温60~70℃），搅拌均匀，使玉米面粉润湿。②在不断搅拌下加入硫酸亚铁铵及2/3量的次氯酸钠进行氧化降解反应30 min，然后再加入剩余的次氯酸钠继续氧化40~50 min，再分批缓慢地加入氢氧化钠，反应2 h。再加入适量水，测其糊液的黏度，当黏度为60~100 mPa·s时加入硼酸钠，如胶液中的泡沫甚多，可加入少量聚环氧甘油醚消泡。③反应30 min后，加入六偏磷酸钠及水杨酸，搅匀后即可出料。使用方法与一般泡花碱胶黏剂相同。

通用淀粉胶黏剂配方（质量份）

珍珠粉树淀粉（或其他淀粉）	130	硼砂	0.1
水	160	水	13
氢氧化钠（ 1.33 g/cm^{-3} ）	33	盐酸（ 1.18 g/cm^3 ）	35
水	28	水	17
		硅酸钠（ 1.04 g/cm^3 ）	43

在搅拌中按上述配方依次添加，搅匀即可。

高固含量淀粉胶黏剂配方

玉米淀粉	37 kg	葡萄糖淀粉酶	27 g
α -淀粉酶	110 g	水	37.85 kg

将上述配方物料溶解均匀，30 min 内升温至 71°C ，继续搅拌升温至 180°C ，保温 2 h，降温调 pH 值至 4.0 使酶失活，该法生产的胶黏剂固含量 45%~55%，布氏黏度 $1\sim 2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，粘接强度非常理想。

耐水性胶黏剂配方

十八烷基三甲氧硅烷	1.6	淀粉	200
甲醇	130	铝酸钠	4.1
水	130		

将上述原料按比例混合在一起， 40°C 反应 4 h，即得含 Si 0.51% 的淀粉胶黏剂。将其稀释至 2% 裱糊纸制品即有良好耐水性和耐油性。

配方（质量份）

淀粉	6.6	水	90.5
糖	0.6	甘油	2.0
氢氧化钠	0.1	水杨酸钠	0.2

使氢氧化钠溶于水中（或直接使用适量的液碱），把淀粉加少量水调合成浆状，加入已制碱液，淀粉立即变黏增稠。把所得的混合物用水浴加热到 85°C ，并在 85°C 维持 0.5 h 以上，使淀粉颗粒全部破裂，然后加入其他成分，充分混合即可使用。如果用热涂法操作时，可以少加些水，涂层也可厚些。用上述溶液浸渍、刷涂或喷射在纸张或纤维板上，所得的薄膜或薄板不渗透油脂，用此法可

制成不透油脂的容器。

配方

阿拉伯树胶	1.0	糖	4.0
淀粉	1.0	水	适量

将阿拉伯树胶加水溶解，再加糖、淀粉，煮沸数分钟，溶后搅拌，用水稀释。适合粘纸。

热法淀粉胶组成及配方（质量份）

淀粉	5~10	水	90~95
----	------	---	-------

先将淀粉和水混合后进行加热，在 90℃ 温度下使之稠化。粘接后在常温下触压固化。该胶对纸、布等有一定粘接力，可用于纸制品加工、服装加工、制鞋和文具用品等。

碱法淀粉胶组成及配比（质量份）

淀粉	10~20	10% NaOH 溶液	6~10
水	80~90		

常温触压可固化。对纸、布等有一定粘接力，可用于纸制品、服装加工、制鞋和文具用品等。

3.5.4 膨化淀粉胶黏剂^[40,41]

把粉碎的玉米碎粒装入膨化机中，进行加热加压和机械作用，使玉米处于高温高压状态。在该状态下，所有玉米组织都积蓄了大量的能量，变得柔软，水分呈过热状态。此时，迅速将膨化机的密封盖打开，在此瞬间，由于玉米被突然降至常温常压状态，巨大的能量释放出来，呈过热状态的水汽化蒸发，其体积可膨胀约 2000 倍，从而产生了膨胀压力。巨大的膨胀压力使玉米组织遭到强大的爆破伸张作用，把玉米造成无数细微的呈海绵状结构，再经粉碎、过筛，即得膨化玉米淀粉。玉米膨化后，淀粉的内部结构及化学成分的分子结构发生了变化，淀粉链间的氢键断裂，链发生移动，淀粉解体、降解。随着淀粉的降解，支链淀粉的 α -1,6-苷键断裂，导致直链淀粉比例的增加。同时，膨化过程还使直链淀粉的 α -1,4-苷键断裂，产生小分子物质，即发生淀粉的糊精化作用。因此，膨化后的玉米淀粉结构疏松，易溶于水，并在水中浸润、膨胀，黏度增

加，初黏力加强，粘接强度明显提高，这就使得膨化玉米淀粉可直接作为胶黏剂使用。

膨化糊化比加热糊化和加碱糊化更均匀，更彻底，水溶性更好，粘接强度大，干燥速度快。以膨化玉米淀粉为主要原料配制的粉状胶黏剂，贮存时间长，便于运输；初黏力好，粘接强度大，稳定性好；使用方便，价格适中，完全可代替泡花碱和普通的玉米淀粉胶黏剂，可广泛应用于各种瓦楞纸箱的生产。

膨化淀粉用作胶黏剂一般需要加入其他物质进行改性处理，常用硼砂、聚乙烯醇、膨润土及水等，该产品主要用于瓦楞纸箱的生产，也可用于壁纸粘贴、纺织品上浆、油田助剂等领域。硼砂能与膨化淀粉分子中的羟基形成网状结构的多核配合物，具有交联增稠作用，有利于提高初黏力和粘接强度，加快干燥速度；聚乙烯醇的作用就是进一步提高胶黏剂的各种物理及化学性能，缩短自然干燥时间；加入一定量的膨润土，可提高胶黏剂的固含量，减少水分，可有效堵塞瓦楞纸纤维表面的空隙，阻止水分向纸内部渗透，以达到快速干燥的目的。

配方（质量分数）

膨化玉米淀粉	0.815	氯化钙	0.04
硼砂	0.04	膨润土	0.10
明矾	0.04	防腐剂	0.001

取上述物质依次放入粉碎混合机中粉碎混合均匀，过 100 目筛，即得成品。取粉状膨化玉米淀粉胶黏剂 1 份，加入 5 份的水，搅拌均匀即可使用。此胶是以膨化玉米淀粉为主要原料生产的粉状胶黏剂，初黏力好，强度大，易贮存，便于运输，使用方便。膨化糊化比加热糊化或加碱糊化的初黏力更大，同时加入明矾和氯化钙初黏力较好。加入膨润土，可提高固含量，减少水分，堵塞瓦楞纸表面的孔隙，可明显加快自然干燥速度。

配方（质量分数）

膨化玉米淀粉	0.96	五氯酚钠	0.01
水杨酸	0.02	双乙酸钠	0.01

混合均匀后过筛，包装即得成品。取上述胶粉 1 kg，加入 1 kg 冷水，搅拌均匀即得糊状壁纸胶。随用随调，使用非常方便。产品可以长期贮存。粘接的壁纸平整，初黏性好，不翘边，壁纸不变色，且不会被虫蛀。

配方（质量分数）

膨化玉米淀粉	0.83	苯甲酸钠	0.03
高锰酸钾	0.02	钠基膨润土	0.10
六偏磷酸钠	0.02		

混合均匀后过筛，包装即得成品。取上述胶黏剂粉 1 kg 加入 5 kg 冷水，搅拌均匀后即可使用，用法与泡花碱相同。该胶黏剂使用时流速好，不甩胶，不跑边，无腐蚀，无毒。6 h 可进行下道工序，不毛边，不塌楞，硬度大，质量轻，粘接强度大。

配方（质量分数）

膨化玉米淀粉	0.12	膨润土	0.10
硼砂	0.004	水	0.716
6%聚乙烯醇	0.06		

取水加入膨化玉米淀粉，搅拌均匀至无任何颗粒物，加入 6% 聚乙烯醇，搅拌均匀，再加入硼砂水溶液和膨润土悬浮液，充分搅拌。测黏度 45 s 为合格产品。所得胶的外观为均一黏稠液体，固含量为 23%，初黏时间为 4~7 min，干燥时间为 2~3 h。

配方（质量分数）

膨化玉米淀粉	0.85	氧化聚乙烯蜡	0.08
三聚磷酸钠	0.05	苯甲酸钠	0.02

混合均匀后过筛，包装即得成品。取上述胶粉 1 kg，加入 20 kg 冷水，搅拌均匀即可使用，用法同一般的纺织浆料。由于该浆料浆出的线软硬合适，手感好，断纱率明显减少。

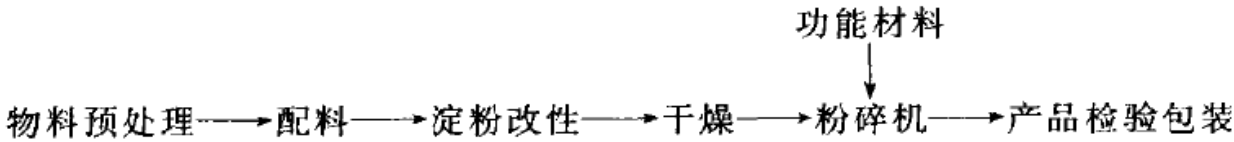
3.5.5 固体淀粉胶黏剂^[42~45]

一般淀粉胶黏剂的生产多采用“氧化-糊化-络合”三步法，产品为液体或膏状，其缺点：①贮存期短（冬季 2 个月左右；夏季 15 天左右），不便于运输和贮存；②耗费大量化工原料。固体淀粉胶黏剂克服了上述缺点，具有如下优点：①便于运输、贮存；②使

用方便。使用时，在常温下按配方加水搅拌即可，用多少配多少，现用现配；③胶体的稳定性好；④加工速度快，涂布纸板在 0.5 h 内即可随意搬动，4 h 成型，8 h 后可切割、装订；⑤成本低。

固体淀粉胶黏剂的生产主要有两种。一种采用特殊的挤压改性技术，使胶黏剂干燥；另一种使用其他助剂使其干燥。生产关键是快速使胶黏剂脱水。

固体淀粉胶黏剂挤压改性的制备工艺流程，其关键步骤是谷物与添加剂和水在高温、高压、高剪切条件下，在挤压机中进行反应和改性，然后物料经过一个成型模挤压，挤压出的物料由压缩的高温液体水迅速转换成水蒸气直接膨化而得。其工艺路线如下所示。



按一定比例将淀粉类物质、添加剂水溶液和水混合均匀，并于室温下放置 20~30 min。淀粉类物质可以是各种谷物，也可以用面粉或纯淀粉。添加剂为双氧水、络合剂、A1 型干燥剂（无机盐类如氯化钙同时兼具增韧性能）、B 型干燥剂和保证氧化反应顺利进行的催化剂。添加剂的总量不宜超过淀粉质量的 6.5%，而用水总量以淀粉质量的 10%~25% 为宜。然后混合送入挤压机。挤压成型的物料具有很高的温度（130~140℃），液体水迅速转化为水蒸气而蒸发，达到干燥目的。因此，不需要专门的干燥设备。物料放置 10~15 min，经完全干燥和降至室温，可进入下步工序。干燥后的物料与 A2 型（有机物如尿素）和 C 型干燥剂（二者均兼具增韧性能）等功能材料一起进入粉碎机粉碎，颗粒以 80 目左右为宜。使用其他助剂进行干燥的方法，大部分使用硬脂酸钠为赋形剂。该产品为白色粉末状固体，由于采用独特的改性工艺，无“三废”的产生，化工原料的使用量降至不足总量的 10%，而且生产成本较低，已用于商标粘贴、制鞋、陶瓷和铸造等行业，使用效果良好。

配方

A 组分

玉米淀粉	10 g	硼砂	0.1~0.5 g
甘油	0.4 g	NaOH (10%)	8~12 ml
硫酸镍	0.05~0.1 g	蔗糖	0.5 g
氯化钙	0.5 g	H ₂ O ₂ (30%)	1~3 ml
磷酸三丁酯	0.03~0.05 g	水	35 ml

B 组分

聚乙烯醇	2 g	水	40 g
------	-----	---	------

C 组分

硬脂酸钠	2.5 g	乙醇	2 ml
水	35 g		

将 C 组分加入到适量的水中，加热到 50 ℃ 并不断地搅拌，待悬浮体全部溶解至液体清澈时，迅速加入已制备好的淀粉胶并趁热加入聚乙烯醇胶，温度控制在 50 ℃，继续搅拌 10 min 以上，待三组分完全混匀，即得一流动性较好黏稠液体，将此液体注入容器中成型，冷却后即得赋形良好的固体淀粉胶。

配方 (质量份)

A 组分

玉米淀粉	100	蔗糖	5
次氯酸钠溶液 (1.41 g/cm ³)	10	甘油	4
硫酸亚铁	1~1.5	乙二醇	6
NaOH (10%)	8~10	氯化钙	5
硼砂	0.25	苯酚	0.5~2.5
脂肪酸钠	0.5~1.0	滑石粉	10
磷酸三丁酯	0.3~0.5	水	65

B 组分

聚乙烯醇	20	氯化镁	4
乙醇	12	氯化钙	4
甘油	5	水	85

C 组分

硬脂酸钠	25	乙醇	20
丙二醇	25	水	30

此胶为棒状固体，适用于日常纸品黏度，能在 0~40 ℃ 范围内使用。其具有良好的粘接强度并能长期保持胶黏性。粘合纸张 5 min 后，撕扯，纸张破坏，其粘接强度与普通浆糊一样。贮存 5~6 个月其性能不变。

配方

A 组分

氧化淀粉（用 NaOCl 改性） 50 g 硼砂 0.5~1 g

B 组分

增干剂（粉碎后） 10 g 氢氧化钠（粉碎后） 5 g

将 B 组分在搅拌下加入到 A 组分中使成一均匀整体。根据用途的需要加入适量增塑剂、防腐剂、稀释剂，总量不超过胶黏剂总量的 3%。包装即为成品。使用时将此胶与 40 ℃ 水按 (1~1.2):10 的比例配制成半透明黏稠液体即可使用。该胶粘接力强，干燥速度快，韧黏强度好，使用和制备简便，原料易得，价格便宜，适用面广，不仅适用于各种纸张、纸箱、织物、标签，而且还适合于日常生活和办公用品，是一种理想的品优、价廉、适用面广的理想纸制品胶黏剂。

3.5.6 糊精胶黏剂^[46]

(1) 纺织品助剂

配方

黄糊精或印染胶 60~80 g 消泡剂（火油） 1 kg
水 加至 100 kg

在锅内放入一定量的水和火油，边搅拌边缓缓加入黄糊精或印染胶，搅拌均匀后，以 69 kPa 间接蒸汽加热，烧煮 2~3 h，至呈透明状。最后以夹层流水冷却，并充分搅拌，贮存时表面可加一层火油。

配方

白糊精 10 kg 水 加至 100 kg

用适量水将白糊精调成浆状，经筛网滤入煮糊锅内，开蒸汽 (59~69 kPa)，加热至 95 ℃，煮 2~3 h，至糊呈透明状。关汽，

通冷水冷却至室温备用。

(2) 纸制品加工

糊精黏度低，能溶成高浓度胶液，胶黏力强、粘合快、干燥快，工业上用作胶黏剂是很大的优点。适用于许多纸制品作胶黏剂，如波纹纸板、纸盒、纸袋、墙纸、信封、标签、胶黏带等。糊精胶黏剂特别适用于日常和办公用胶水及织物与纸张的上浆等。

因被粘纸表面性质的不同粘合操作的不同，所选择的糊精产品也不同。包装纸箱粘合封口一般使用自动机械，是在压力下粘合，操作速度快，受压力时间很短，要求粘合快，一般使用白糊精和黄糊精，浓度 30%~40%，黏度 1~3 Pa·s，并添加硼砂和氢氧化钠。信封、邮票用淀粉胶黏剂不仅要有胶黏性，还要求其有良好的外观、气味、香味等特征。这一类淀粉胶黏剂通常用黄糊精配制，而用玉米淀粉制得的黄糊精缺乏很好的天然光泽，为了改善这种淀粉胶黏剂的性能，往往还要添加甲壳素、尿素、甘油等添加剂。水再湿胶^[47]又称水活化性胶黏剂，指将其涂布于基体（如牛皮纸）上，在干燥条件没有黏附性，需要时用水润湿使之复粘，产生粘接力的胶黏剂。水再湿性胶黏剂不仅应用于粘贴壁纸、邮票标签、信封封口，还广泛应用于纸盒的封边，纸箱的封装，胶合板制造业中对单板的封边以及单板的拼接等。过去用动物胶制再湿性胶黏剂。这种胶由于初黏力低，润湿速度慢，易于发霉变臭，所以限制了它的推广应用。糊精比原淀粉具有更高溶解稳定性和更高分枝度的产物。它比淀粉具有更好的耐水性，且能制成高固含量的胶黏剂。它的初始粘接力高，固化速度快，再湿性好，是再湿胶的好原料。但此胶只作为再湿胶中的一个组分，现合成了糊精-丙烯酰胺接枝共聚物作为基料，加入交联剂及各种改性剂，配制新型再湿胶，具有价格低廉，性能优异，可取代上述几种胶种。信封折叠胶是由添加增塑剂的马铃薯淀粉高转化的英国胶制成，干结时间慢，如果加入聚乙酸乙烯酯则干结得快。信封用胶黏剂，要求干燥后形成光亮平滑、透明、颜色浅的膜，贮存过程中不吸潮变黏，应用时易于再湿，因此粘接力强、水溶性高的木薯淀粉黄糊精最适用，其浓度

60%~70%，黏度保持 5~15 Pa·s，并加约 2%甘油，这样形成膜的颜色浅，光亮，再湿性好。白糊精和英国胶能溶成浓度25%~50%的胶液，黏度低的黄糊精能溶成约 70%浓度的胶液。一般用尿素、硝酸钠、双氰胺、水杨酸、甲醛、硫代氰酸盐和碘化物等作增韧剂，最常用的为尿素，用量 1%~10%，能降低糊精液黏度，提高其稳定性和膜韧性。保潮剂为甘油、乙二醇、山梨醇、转化糖和葡萄糖等，能使糊膜保持水分，降低干燥速度，使膜保持柔软，甘油和乙二醇的效果比糖好。润滑剂为碘化蓖麻油、碘化醇和肥皂等，能在不同气候条件下保持膜的柔软性，但只能少量使用，因为有降低粘接力的不利影响。加用硼砂（四硼酸钠）、氢氧化钠、硅酸钠和其他碱性物，能提高粘接力。硼砂与糊精羟基生成络合结构，提高黏度、粘接力和粘接速度。氢氧化钠能使硼砂转变成偏硼酸钠，效果更好。氢氧化钠还能提高胶黏剂渗入纸张的能力。应当先加硼砂，后加氢氧化钠，若先加氢氧化钠会降低胶黏性，颜色变深。但要控制添加量，用量过高反而降低胶黏力和成膜性，使颜色加深。若增加膜的抗水性，其中可加用脲醛树脂。

单独用糊精作为胶黏剂存在粘接力不够，防水、防霉能力差，质量不够稳定等缺点。需要与其他物质配合使用才能达到最佳效果。可将糊精掺入聚乙酸乙烯树脂、聚乙烯醇、天然橡胶、动物胶和其他天然或人工合成树脂胶黏剂中来改变其黏度或降低成本，有时也和原淀粉合用。与聚乙烯醇混用，因为黏度增大，相容性差，故掺入量低。

糊精胶黏剂可由淀粉与少量浓硝酸、浓盐酸混合，加入一定量的水，经加热分解制得，也可以采用发酵法或干淀粉在 200℃左右直接加热处理制得，其典型配方分析见表 3-32。或直接将糊精与水等混合，加热 50~80℃搅拌 0.5 h 左右即成。通常水的用量为糊精 2~3 倍。糊精常用配合有：增黏剂、碱性无机盐（如硼砂）、某些有机酸（如酪酸、酒石酸、草酸、含氧乙酸盐等）。它们能提高粘接力和初黏力；使用硼砂后会增加碱性，宜同时添加少量亚硫酸钠，并可去除特殊臭味。常用增塑剂有甘油、乙二醇和山梨醇，

用量约为 2%。此外，可并用骨胶和阿拉伯树胶，组成合成胶浆。

表 3-32 糊精胶黏剂典型配方分析

配方组成	质量分数/%	各组分主要作用
糊精	30~40	黏料,起主要黏附作用
水	40~50	溶剂,可调整胶液的黏度
葡萄糖	3~4	黏料,起辅助黏附作用
氢氧化钠	0.5~1	促进淀粉成胶,提高成胶速度
亚硫酸钠	0.1~0.5	防腐剂和除臭剂
硼砂	0.5~1	交联剂,使糊精交联固化,提高耐水性
甲醛	5~30	防腐剂,提高耐腐蚀性和耐水性

配方（质量份）

白糊精	20	亚硫酸钠	0.3
黄糊精	30	五氯酚钠	2
硼砂	2.5	水	适量
硬脂酸钠	0.5		

混合后，经 70~80 ℃×30 min 加热即可。

配方（质量份）

白糊精	50	亚硫酸钠	0.5
葡萄糖	5	甲醛	25
硼砂	1	水	50
氢氧化钠	1		

糊精、葡萄糖和水混合，在 50 ℃下加热，再加其余组分。

配方（质量份）

马铃薯白糊精	45	甘油	5
未变性玉米淀粉	5	水	45

此胶具有黏结性高、组织均匀、色白等特性，可用于图书装订。

配方（质量份）

水	68	硼砂	3
糊精	28	防腐剂	适量

先将水和糊精混合加热至 71 ℃，再加入硼砂，加热至 88 ℃，最后加入适量的防腐剂。此胶黏度约 3000 mPa·s，固含量约

25%，可用于纸袋粘合。

配方（质量份）

白糊精	20	硼砂	5
黏土	13.5	水	55
尿素	6.7		

此胶可用于粘合纸-纸或纸-纸板，具有高黏性和低渗透性。

配方（质量份）

水	56	50%NaOH	0.6
白糊精	37	防腐剂	适量
硼砂	6	消泡剂	适量

先将大部分水与白糊精、硼砂、防腐剂、消泡剂混合，加热至 83 ℃，20 min 后开始冷却，直至 49 ℃，再加入剩余水和 NaOH。此胶可用于纸箱的顶部和底部的密封胶。

配方（质量份）

糊精	50.0	甲醛	25.0
葡萄糖	5.0	亚硫酸钠	0.5
硼砂	1.0	水	50.0
氢氧化钠	1.0		

50 ℃加热搅拌混均即成。

碱性糊精胶黏剂配方（质量份）

水	500	氢氧化钠溶液	6
糊精	390	(1.26 g/cm ³)	
硼砂	46	重亚硫酸钠	4

配方（质量份）

糊精	1.0	硼酸	微量
葡萄糖	4.0		

前两成分混合加适量水，加热缓慢沸腾，直到成糊状后再加热水，硼酸调成所需浓度。适合非金属材料粘接。

(3) 其他用途^[48]

麦芽糊精和还原糖混合可制成一种黏结剂，这种黏结剂不但能使核桃、花生等坚壳果肉涂上调味料，还能使干制或脱水的水果、

蔬菜涂上调味料。

将 200 份花生仁放入 30 r/min 的转鼓内，慢慢倒入 75 份含乳糖 3.2%、麦芽糊精 38.5% 的水溶液，使其涂抹均匀。再将配好的调料（蔗糖 78%、小麦淀粉 12%、蜂蜜 10%）24 份倒入转鼓。依靠黏结剂的作用，将这些调味料缓慢、均匀地粘在花生基料上。涂抹完，将产品放入 170℃ 花生油中 3 min 后捞起，等摊凉后撒上 4 份食盐（20%）和糖（80%）的混合物，即可包装出售。

把麦芽糊精和甲基纤维素、聚乙二醇混合，制成涂抹剂，将涂抹剂喷到药物片剂、糖果颗粒、早餐谷物食品和植物种子上，能起到保护颗粒成形，防止潮解，增加食品滋味等作用。

配方（质量分数）

麦芽糊精	27.0%	羟丙基甲基纤维	3.5%
羟丙基甲基纤维	45.5%	素（E-50）	
素（E-6）		聚乙二醇 400	10%
羟丙基甲基纤维	14.0%		
素（E-3）			

将上述前四种组分（干质）放入混合器内混合 5 min，再加聚乙二醇 400 后搅拌混合 5 min。取 100 g 溶于 900 L 水，便可制成涂抹液。

3.5.7 氧化淀粉胶黏剂^[49~52]

氧化淀粉是淀粉衍生物中的重要品种。它可单独制成胶黏剂使用，也可先进行氧化变性再进一步用其他变性方法制成胶黏剂，或与其他变性淀粉共混使用。它可用于纺织助剂、造纸助剂、涂料工业等，在此重点介绍在瓦楞纸箱方面的用途。

我国纸箱从前使用硅酸钠，但硅酸钠有难以克服的缺点。硅酸钠中含氧化钠 6.8%~7.7%、二氧化硅 23.7%~26.7%，碱性大、受空气影响，易泛碱腐蚀箱面，所含氧化钠溶解于水，生成氢氧化钠，产生潮解现象。氢氧化钠在空气中与二氧化碳生成含水碳酸氢钠，当它逐渐失去结晶水时，即产生风化现象，使纸箱吸潮泛碱变形，减小抗压力。因此我国外贸出口商品包装禁用硅酸钠胶粘合纸

箱，但在国内市场商品包装用硅酸钠的纸箱仍然部分存在。

氧化淀粉胶黏剂具有无腐蚀，无污染，质量轻，粘接力强，韧性好，制作方法简单，而且生产成本较低等特点，现大量用于瓦楞纸箱的生产，可完全替代无机泡花碱，克服了泡花碱的腐蚀性大和纸箱易返潮、变形、破损等现象。另外，该胶黏剂也成功用于普通纸张和标签纸的粘合，并具有美观快干的特点。目前氧化淀粉适用于替代高黏度的亲水性胶体，例如聚乙烯醇、瓜尔胶、藻酸盐、羧甲基纤维素。国内主要用于瓦楞纸板、纸箱的生产。

氧化淀粉能使淀粉的功能发生变化，增加淀粉与纸纤维的粘接力，提高防腐防霉能力，制得的胶黏剂流动性好，适于机器和手工涂布，是目前应用广泛的方法。淀粉氧化法分两步法与一步法。两步法是先制成氧化淀粉，使用时再加糊化剂和交联剂制成；一步法是淀粉直接氧化、糊化、交联制成。两种方法各有优缺点。我国大部分都采用一步法制备。一步法又分冷制法与热制法两种。冷制法周期长，但节能；热制法周期短，质量稳定，只是耗热能多。热制是把水加热到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，加入玉米淀粉及氧化剂（如次氯酸钠）氧化、糊化剂（烧碱）糊化、络合剂（硼砂）络合、终止剂（碳酸钠）还原等，生产出胶黏剂。此法生产的胶黏剂相对干燥速度快，粘接力 and 防霉能力都较好。但该法是 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右热制的，要随制随用，不能贮存运输；且保温设备投资大，成本高。冷制则不需加热，常温下制备常温下使用，制备工艺简单，使用方便，其黏度较稳定，不易发霉腐烂，可长期贮存运输。氧化方法又分为一步氧化和分步氧化两种。一步氧化是将氧化剂一次加入玉米淀粉中进行氧化，其工艺简单，容易掌握。分步氧化是将氧化剂先加入到 $2/3$ 的淀粉中进行氧化，达到氧化时间后再加入其余 $1/3$ 的淀粉继续进行氧化。此外，也有分 3 次或 4 次进行氧化的。这样制得的胶黏剂分子链的长短、羧基、羰基和羟基数量比例适宜，干燥较快，粘接效果较好，但制备较复杂，不易掌握。

可作氧化剂的种类较多，如次氯酸、氯、高碘酸、四氧化二氮、过氧化氢、铬酸、高锰酸钾等。常用的有过氧化氢、次氯酸

下面介绍典型的氧化淀粉胶黏剂生产工艺。

配方 (质量份)

玉米淀粉	12.8	硼砂	0.20
H ₂ O ₂ (30%)	0.12	水	84.0
NaOH (30%)	2.88		

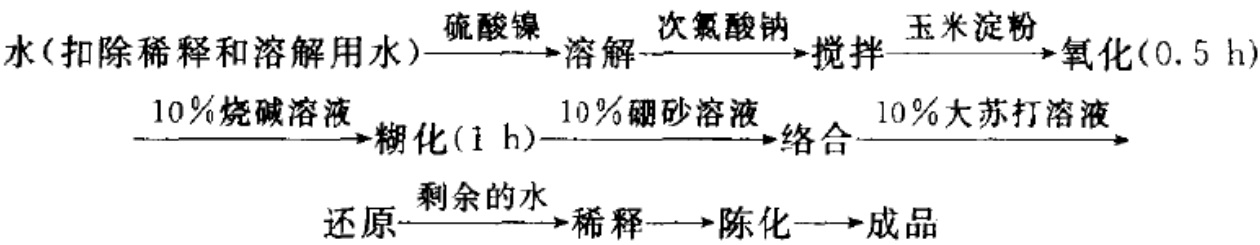
水 (扣除稀释和溶解用水) $\xrightarrow[\text{玉米淀粉}]{\text{升温至 } 60\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 搅拌均匀 $\xrightarrow{\text{10 倍水稀释的双氧水}}$

氧化 $\xrightarrow{\text{液碱}}$ 糊化 2 h $\xrightarrow{\text{60 }^{\circ}\text{C 剩余的热水}}$ 稀释 $\xrightarrow{\text{5 倍沸水溶解的硼砂}}$ 络合 0.5 h \rightarrow 成品

(2) 冷制冷剂用

玉米淀粉	15	硼砂	1.3
NaClO	5.3	大苏打	0.2
NiSO ₄	2×10^{-4}	水	78
NaOH	1.3		

171



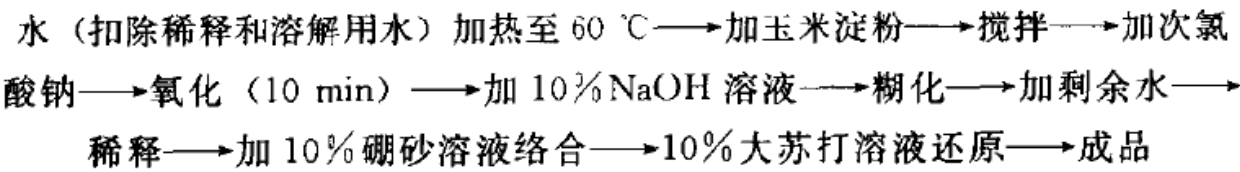
特点 干燥较慢（水浆纸干燥较快，草浆纸则慢些）。不同地区的干燥速度亦有差异。自然干燥为 24~48 h。不同地区不同季节的配方要适当调整，特别是氧化和糊化的时间。裱成的瓦楞纸板自然干燥后坚硬挺直，但由于淀粉分子分解不透，存在有生淀粉，纸板在空气中易吸潮变软。

(3) 热制冷用

配方（质量份）

玉米淀粉	12.0	硼砂	0.2
NaClO	6.0	大苏打	0.5
NaOH	1.3	水	80.0

工艺流程



特点 制备时间短，省工省时，粘接强度高，性质稳定，使用方便，纸箱不易返潮；缺点是贮存时间短，干燥慢。

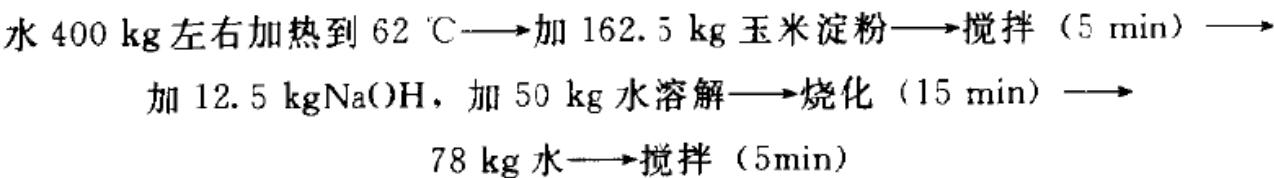
(4) 瓦楞纸板成型机用

配方（质量份）

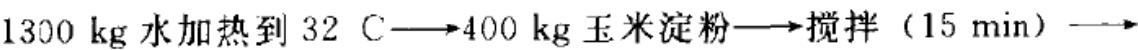
玉米淀粉	22.5	硼砂	0.38
NaOH	0.5	水	76.62

工艺流程分两步

① 副槽工艺流程



② 主槽工艺流程



——加入 50 kg 开水溶解 9.5 kg 硼砂——搅拌均匀

将副槽产物倒入槽，搅拌 10~15 min 放入贮槽备用。

特点 粘接强度大，干燥快，可流水作业，但设备投资较大。

氧化淀粉胶黏剂各组分的因素选择分析如下。

淀粉是胶黏剂的主体材料，要正确选用。玉米、小麦、马铃薯、红薯、山芋和姜芋等都富含淀粉，来源十分广。虽然这些植物淀粉都是较好的胶黏剂材料，但从淀粉的提取难易程度和制造成本考虑，选用玉米淀粉比较好。玉米淀粉中除了淀粉外，还含有蛋白质、纤维素和油脂等。制备玉米淀粉就是除去这些非淀粉物质。玉米淀粉中含有的非淀粉物质要尽量低。若淀粉中蛋白质含量超标，则氧化淀粉胶黏剂易发生凝胶。这是由于蛋白质分子与淀粉分子通过范德瓦耳斯力形成较多网状结构所致，使氧化淀粉胶黏剂流动性变小。同时蛋白质还要消耗一部分氧化剂，从而增加了反应时间和成本。此外，若蛋白质含量过高，胶黏剂还会产生大量气泡，给施胶带来困难。淀粉中脂肪含量若偏高，这些脂肪会与碱作用生成对立的羧酸盐，而脂肪酸盐是表面活性剂，会使胶黏剂产生泡沫。所以淀粉中油脂含量也要尽量少。另外，玉米淀粉的用量要适度。通常用量在 12%~20% 较为合适，基本上能满足瓦楞纸板粘接要求。

为了提高淀粉的粘接力，改善其在水中的溶解性和流动性，要用氧化剂与淀粉作用，对其进行化学改性。氧化剂的主要作用是将淀粉大分子降解，把长分子链切断为较小分子，并在淀粉分子中生成羧基等，从而使淀粉胶黏剂的黏度下降，水溶性增加，粘接力提高。氧化剂的种类较多，选用时要做具体分析，综合考虑。高锰酸钾反应速度比较快，用量少，适合于快速制胶。但反应中生成二氧化锰，使得胶黏剂呈酱黑色，操作时不小心会弄脏纸板和衣物。双氧水作氧化剂，不会产生任何副产物，胶黏剂颜色浅淡清亮。但反应速度要慢些，一般要加入催化剂，如硫酸亚铁、硫酸镍等。双氧水是水溶液，不小心溅在皮肤上会产生烧伤，溅在衣物上会产生腐蚀作用。次氯酸钠一般工业品是水溶液，反应速度也较快。但溶液浓度一般较小，故用量要多些。所生产的胶黏剂往往有气味。氧化

剂的氧化能力是随溶液的酸碱度而变化的。在其他条件不变的情况下，分别使用 KMnO_4 、 H_2O_2 、 NaOCl 作氧化剂在不同的酸碱度中进行氧化，然后再在相同的条件下进行糊化，测得其黏度如图 3-2 所示。

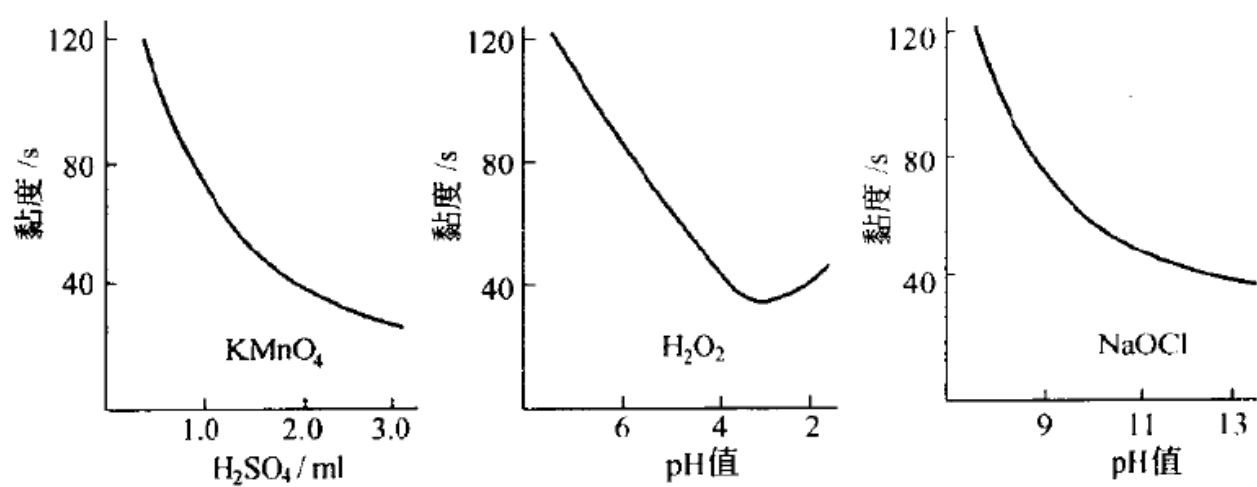


图 3-2 分别使用 KMnO_4 、 H_2O_2 、 NaOCl 作氧化剂时 pH 值与黏度的关系

由图 3-2 可以看出，用 KMnO_4 和 H_2O_2 作为氧化剂氧化玉米淀粉，pH 值越小，氧化能力越强，氧化所需的时间也越短，最后所得胶黏剂的黏度越小。当达到一定的 pH 值时，再提高酸度，胶黏剂的黏度则变化不大。而 NaOCl 作为氧化剂时，情况恰好相反， NaOCl 在碱性条件下氧化能力则强些，这一结论可以用标准电极电势得以从理论上证实。其他种类氧化剂一般价格较高，来源困难，较少采用。氧化剂的用量要根据淀粉的用量和质量确定。如果氧化剂用量过多，淀粉分子过度降解，胶黏剂黏度要有较大幅度下降，往往粘接力要下降。氧化剂用量过少，胶黏剂黏度就大，流动性差，在瓦楞纸裱胶机胶辊上会出现拉丝。要得到黏度适合的胶黏剂，控制玉米淀粉的氧化深度是至关重要的。氧化剂的浓度越大，玉米淀粉被氧化降解的越多，胶黏剂的黏度就越小。因为氧化剂和淀粉分子中葡萄糖环上的三个羟基都可以反应，但与羧甲基反应的可能性最大。羧甲基处于葡萄糖环上的突出位置，遇氧化剂首先被氧化生成羟基，同时环上的苷键断裂而发生降解，经过反复试验可以得到胶黏剂的贮存稳定性与氧化剂的关系如图 3-3 所示。

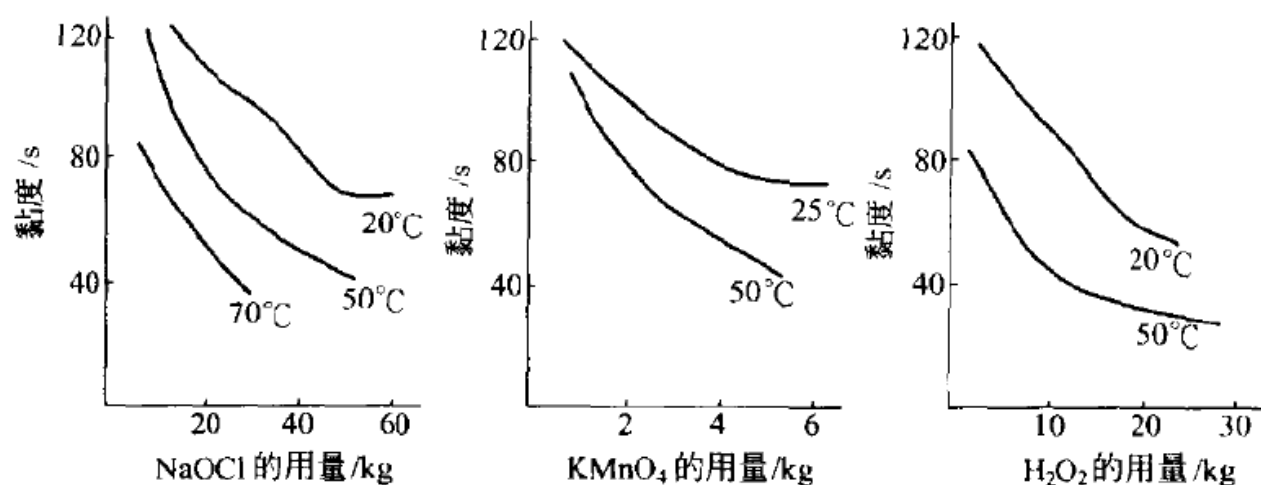


图 3-3 胶黏剂的贮存稳定性与氧化剂的关系

因此，一般应根据具体情况经过多次摸索来确定用量。如果在操作过程中需要使氧化反应中止，那么可加入强还原剂，比如亚硫酸钠、硫代硫酸钠等，使过量的氧化剂被还原掉，以防过度氧化。催化剂可以大大加快化学反应速度，使之在较短的时间内达到所需要的反应程度。使用不同的氧化剂氧化玉米黏合粉制备胶黏剂所使用的催化剂也是不同的。用 NaOCl 作氧化剂 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等有较好作用；当用 H_2O_2 作氧化剂时 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等有较好的催化作用，而 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等则效果差些，用 KMnO_4 作氧化剂时 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等均无催化作用。在其他条件不变的情况下，使用不同的氧化剂所得的胶黏剂的贮存稳定性也是有较大差异的。

从表 3-33 中可以看出，不论是敞口存放，还是加盖封口存放，用 H_2O_2 作氧化剂所得的玉米淀粉胶黏剂贮存稳定性都是最好的， NaOCl 的居中，而 KMnO_4 的最差，大量的实验还证明虽然 NaOCl 作氧化剂所得胶黏剂的初始黏度较大，但从成品的粘接力上看， H_2O_2 的却是最好。

表 3-33 不同氧化剂与所得玉米淀粉胶黏剂贮存稳定性的关系

氧化剂	初始黏度/s	敞口存放凝胶时间/d	封口存放凝胶时间/d
NaOCl	47	9	32
KMnO_4	41	6	19
H_2O_2	41	15	52

碱一般选用价廉易得的烧碱。碱通常叫糊化剂。不加碱，淀粉在水中呈悬浮状，没有粘接力。加入碱后，氢氧化钠分子与淀粉分子链上的羟基作用，破坏了相当数量的氢键，使分子间的作用力削弱，分子变得较为舒展，有利于氧化降解反应的发生。淀粉经过糊化就表现出强的粘接力。烧碱的加入还可使氧化反应朝着确定方向进行。pH 值维持在 10 左右，主要发生淀粉分子侧链 $\text{—CH}_2\text{OH}$ 变为 —COOH ，以及分子链的断裂。当保持氧化剂用量、水、硼砂的用量不变时，不同氧化时间条件下氢氧化钠的用量（以淀粉质量计）与胶黏剂的黏度之间的关系表明：随着氢氧化钠用量的增加，其黏度增加。这是因为氢氧化钠在氧化淀粉胶黏剂的制备过程中不仅为氧化提供氧化所需的碱性介质，同时氢氧化钠还有糊化作用。在碱性介质中，氧化剂可把淀粉分子链的糖苷键裂解断链，氧化羟基，改变淀粉分子的结构，生成新的官能团。其反应体系的 pH 值与各种官能团之间的关系可以看出：pH 值的大小决定了各种官能团的比例以及官能团的总量，从而决定了氧化淀粉胶黏剂的性能和黏度。因此，氢氧化钠的用量太小，不利于淀粉的氧化，从而影响其胶黏剂的性能。但是当氢氧化钠用量太大，由于氢氧化钠具有糊化作用，会使淀粉产生糊化，从而使淀粉分子产生溶胀、糊化，使淀粉液变稠，不利于氧化剂的扩散从而影响淀粉的氧化程度，使其黏度增大，因此氢氧化钠的用量对淀粉胶黏剂的黏度有很大影响。碱用量也不能太大，因为胶黏剂中碱性太强，对瓦楞纸的腐蚀性就大，使纸箱产生黑色斑点。烧碱一般配成 10%~39% 水溶液使用，最好分阶段加入。用量一般控制在 0.8%~2.0%，以淀粉的种类、用量及氧化剂的种类而定，通过多次试验确定。

硼砂和硼酸是最常用的络合剂，但是硼酸或硼砂的用量不能太多，否则分子间缔合作用太强，会出现胶的黏度太大，以至于凝胶，损失流动性，对纸板粘接力下降或完全丧失粘接力。用量一般控制在 0.1%~0.8% 之间。硼酸或硼砂用 80~90℃ 热水溶解后加入。

对于某一反应，如果热力学上可以发生反应，动力学上有利于

反应，我们就可以控制反应条件，使反应向着有利于我们的方向进行。对于用氧化剂氧化玉米淀粉制备胶黏剂的反应，温度的影响也是比较大的。室温下，分散在水中的玉米淀粉分子是球形颗粒状的，升高温度可以使淀粉分子伸长，更利于氧化反应的发生。反复试验证明，不同温度下利用不同的氧化剂所得的玉米淀粉胶黏剂的黏度与温度的关系如图 3-4 所示。

除了以上方面外，胶黏剂在施胶时往往会在胶辊上产生气泡，导致施胶不均匀，施胶量下降，从而影响了纸板的粘接。这时可给制备好的胶黏剂中加入消泡剂。常用消泡剂有磷酸三丁酯和辛醇等，用的较多的是磷酸三丁酯，辛醇有难闻气味，较少使用。消泡剂用量一般为万分之一左右。若没有烘干装置，淀粉胶黏剂往往干燥速度要慢些。主要原因是

胶黏剂固含量较低、淀粉的固水能力较低所致。在这种情况下，可以加入适量的膨润土改善。膨润土有钠基和钙基两种，钙基膨润土较好。加入膨润土后，可增加胶黏剂的固含量。此外，膨润土分子表面呈负电性，能够牢固地吸附 2 倍于其自重，位于淀粉胶体粒子周围的游离水，从而增大了胶束浓度，由于胶束在纸面迅速脱湿，加快干燥速度，迅速完成表面粘合。膨润土的另一作用是降低体系的 pH 值，从而减轻了胶黏剂对纸板的腐蚀。

应用淀粉胶黏剂，在纸箱厂中也有其本身的问题，如跑楞分层、粘接力差，易凝胶，干燥速度慢等。主要问题为：①黏结性差，粘合不好会导致跑楞分层；胶黏剂过稀、过稠；涂胶量过少或过多；②凝胶现象，该胶黏剂在贮存期（一般为 1~4 个月）过后，常出现凝胶现象，淀粉胶黏剂冷贮时间长，分子间相互结合形成一种交联网络结构，当水合并分散的淀粉分子重新结合时，产生了凝

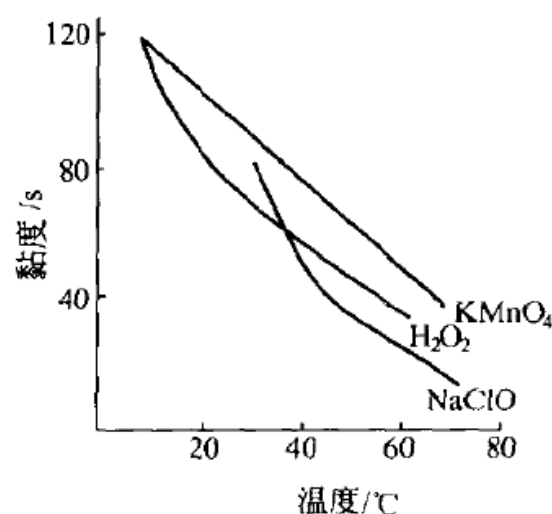


图 3-4 玉米淀粉胶黏剂的黏度与温度的关系

胶现象；③干燥速度慢，不易干燥，由于胶黏剂本身的固含量仅为18%~25%，而水分高达75%~82%，胶黏剂中的水分容易向纸内渗透，用该胶黏剂生产的纸箱初期含水量较高。由于水分在瓦楞纸中存在水分梯度，若不及时烘干，纸坯就会变软，引起跑边和塌楞。在生产纸箱中应有烘干措施。在胶黏剂配制中，加大固含量及添加催干剂等，可改善干燥性能。

用纯的氧化淀粉生产的胶黏剂存放期短，流动性与粘接力也不是很好，为了改善氧化淀粉胶黏剂这一不良性能作了大量的改进工作，其关键是制备中必须加入各种助剂让其改性。改性后的氧化淀粉胶黏剂粘接力提高，干燥时间缩短，对氧化淀粉胶黏剂的推广应用起到了积极的促进作用。

氧化淀粉胶黏剂的改性主要通过以下办法。

(1) 加入无机填料

针对玉米淀粉胶黏剂含水量高达60%~70%的情况，加入膨润土、高岭土或碳酸钙等填料减少水分含量，同时还能堵塞纸面空隙，以阻止水分渗透，加快干燥速度，使胶黏剂黏度明显提高。但使用时会出现甩胶，增加机器磨损。在氧化淀粉胶黏剂的配制过程中，加入一些无机填料如钠型改性的膨润土、高岭土等，除可提高胶黏剂的固含量外，还能提高胶黏剂的初黏力和缩短自然干燥时间。这是因为此类无机填料的成分主要是Al和Si（膨润土为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，高岭土为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ），在水中分散后呈胶体状态，有巨大的比表面积和较强的吸附性，能吸附带正电荷的电解质与带负电荷的纸纤维形成桥连作用。这样既提高了胶的固含量，减少水分，还可堵塞和填补纸纤维（特别是草浆纸）的空隙，降低水分渗透率，从而提高胶黏剂的初黏力和干燥速度。此类无机填料的加入量一般为1.5%~4%。还有资料报道加入活性轻质碳酸钙，用量一般为1.5%左右，用量较大时一般加入0.1%~0.2%的分散剂。庄敏琦等对填充剂进行了选择，结果见表3-34^[53]。

陈宪华^[54]在固含量19%的胶液中加入约1.7%的活性轻质碳酸钙及少量分散剂，使干燥时间由50 min降至28 min。

表 3-34 填充剂的选择试验

填充剂	陶 土	瓷 土	膨 润 土
组成与性能	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含铝较低、杂质略多、同时存在 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等, 色黄, 烧失量约 10%	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含铝量高, 纯度较高, 色白, 熔点较高	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含铝量中等、吸水能力较强, 吸水后呈凝胶状态, 体积明显膨胀。纯度较高, 色淡绿, 熔点 1300~1340℃
均匀性	能同淀粉充分混合, 呈胶状悬浊液, 但整个溶液略稀	能同淀粉充分混合, 但反应后, 呈橡胶状凝胶体	能同淀粉充分混合, 反应后呈胶状混合液, 较稠
黏性	手感有黏性、两张纸互压, 可粘住, 但有时有水分渗出	手感有弹性、但黏胶感不足	手感黏性较好、两张纸互压, 可粘住
稳定性	放置 30 min 后分层, 摇后复均匀, 有时可观察到底部有少量沉淀	放置后分层摇后无明显变化	放置 30 min 未见明显分层

(2) 加入催干剂

加入催干剂, 提高淀粉胶的干燥速度。在氧化淀粉胶黏剂中, 加入某些自制的催干剂, 可以提高胶黏剂的干燥速度。孟平蕊介绍加入自制的 1%~2% 的催干剂, 所制瓦楞纸板加压 10~15 min 可随意搬动, 不加催干剂的则难以成型。用于平板纸的干燥时间由 55 min 缩短至 30 min。翟广玉等人应用 CF-3 号快干剂, 干燥速度可提高 1 倍。李子东等人在胶黏剂中加入 0.5% 的催干剂, 该胶的瓦楞纸板加压 10~15 min 后可随意搬动。张启华加入与氧化淀粉等量的初干速度较大的乙酸淀粉, 使制得的胶黏剂的干燥速度略优于水玻璃。张占校等人在胶黏剂中加入速干剂, 也使粘合瓦楞纸板的干燥速度接近于水玻璃。柏柳青研制的改性淀粉胶黏剂干燥速度比水玻璃快。他在体系中加入 T_1 、 T_2 增强催干剂后, 干燥速度加快, 但胶黏剂的稳定性变差。

(3) 加入高分子物质接枝

加入高分子物质接枝, 提高初黏力和干燥速度。在氧化淀粉胶黏剂中, 葡萄糖单元上还存在活性的羟基、羰基和羧基等。它们都

能与水中氢键发生缔合，这就使水分挥发得更慢。如果加入含有铈、镉、锰离子的催化剂，在较低温度下能使之与丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺、葡萄糖聚糖-甲基丙烯酸乙酯等共混接枝，隐藏羟基，疏水能力增强，加速水分挥发，加快成膜速度而达到快干的目的。所加入的高分子物质多数本身的成膜速度快，加之与氧化淀粉胶黏剂共混后，常能形成疏水的网状结构，一旦涂刷在瓦楞纸板上即形成一层膜，从而阻止水分向纸板内部渗透，提高胶黏剂的干燥速度和初黏力。邱清华在胶液中加入2%~10%的改性脲醛胶，使胶液在纸板上的干燥时间缩短了46%。崔波等人在氧化淀粉胶中加入改性的脲醛树脂胶，加入量10%，纸板干燥时间只需30 min。郭成元在胶液中加入8%~10%的脲醛树脂，涂刷于纸箱表面上，室温下1h达到表干，且防潮性能好。张贤洪介绍加入5%左右经增塑改性的脲醛树脂，不仅缩短干燥时间，提高初黏力，而且纸箱干后有较好的光泽。寇喜春等人在固含量18%的氧化淀粉中加入淀粉量8%的苯丙乳液，粘合的双面瓦楞纸板干燥时间比一般氧化淀粉胶缩短过半。马文伟介绍在氧化淀粉胶中加入5%环氧氯丙烷改性的脲醛树脂，在纸板上的干燥时间仅为普通氧化淀粉胶的1/3。柏柳青同时加入PVA和脲醛胶，0.5~1 h纸板即可成型。杨明山等人在氧化淀粉制备中加入6%的环氧氯丙烷使其醚化，制得的胶黏剂已能满足铜板纸的加工需求。在氧化淀粉的制备中加入0.2%~0.3%的聚乙烯醇，0.2%~0.6%的羧甲基纤维素也能缩短干燥时间。

(4) 加入分散剂

在玉米淀粉胶黏剂中加入某些高分子化合物，如聚乙烯醇、脲醛树脂、氨基树脂、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物、乙酸乙烯-丙烯酸共聚物和苯乙烯-马来酸酐共聚物等，利用共混体系中高分子化合物成膜快，其分子中含有憎水烃基，有利于水分子的挥发，可大大缩短胶黏剂干燥时间。加入分散剂同时可阻止淀粉胶凝聚。在胶液中加入水溶性高分子分散剂，如聚乙烯醇，聚乙烯醇缩甲醛等，可使胶液贮存期延长。陈军

等人介绍加入淀粉干基量 4%~8% 的乙酸乙烯酯和 5%~10% 的聚乙烯醇缩甲醛胶，可使胶液的贮存期达一年以上。苑受茹等人介绍用聚乙烯醇制成聚乙烯醇缩甲醛分散体系，分散体系的浓度与淀粉的用量比例必须适当，在整个分散体系中聚乙烯醇缩甲醛的纯固含量不应小于 4%，而淀粉的纯固含量不宜超过 10%，利用此不经氧化裂解，淀粉直接糊化制得的胶液放置一年无霉变现象，流动性不变差，粘接力也不下降。张启华介绍把乙酸淀粉与氧化淀粉混用，也可使胶液的贮存期提高到半年。

常用氧化淀粉胶黏剂的基本组成及配比范围解析见表 3-35。

表 3-35 常用氧化淀粉胶黏剂的基本组成及配比范围

功 能	举 例	配 比 范 围
主体成分	玉米淀粉、红薯淀粉等	20~22
氧化剂	双氧水、次氯酸钠、高锰酸钾	1~5
催化剂	Fe ²⁺ 、Mn ²⁺ 等	0.01~0.05
络合剂	硼砂	0.2~2.5
糊化剂	NaOH	1.0~5.0
防腐剂	水杨酸、甲醛、五氯酚钠	0.05~0.10
消泡剂	乙酸丁酯、磷酸丁酯、有机硅油	适量
填料	轻质碳酸钙、膨润土等	适量
溶剂	水	65~75

配方（质量份）

木薯淀粉	100	TAM	0.08
KMnO ₄	1.7	硫酸	1.5
NaOH	10	磷酸三丁酯	0.4
硼砂	4	活性轻质 CaCO ₃	1.5
FeCl ₃	0.9	水	550

TAM 为改性纤维溶液做增黏剂用。用此制取的胶黏剂黏结性强，流动性好，耐寒性和耐热性好（经 -5℃ 和 40℃ 处理后，再在 25℃，60%RH 环境下放置 24 h 性能不变）。粘合的纸板干燥速度快，防潮性能好；而且胶黏剂无毒、无异味、无残留氧化剂、

非挥发物含量 $\geq 13\%$ ，其残碱量 $\leq 1.5\%$ 。

配方（质量份）

玉米淀粉（200目）	16.73	NaOH	2.68
硼砂	0.50	盐酸	1.10
KMnO ₄	0.31	添加剂	适量
水	78.68		

该法生产的产品不仅粘接力强，而且性能稳定，可用于纸箱（板）、纸管的生产。工艺简单，产品无毒无异味，流动性好，粘接力强，防潮防腐性好，干燥快，粘接力约为水玻璃的1.8~2倍。

配方（质量份）

玉米淀粉	12.5	硫代硫酸钠	0.3
NaOCl	8.9	磷酸三丁酯	0.2
NaOH（30%）	1.10	催化剂	适量
硼砂	0.4	催干剂（自制）	适量
水	67.7		

此胶不仅性能好，工艺简单，设备投资少，无“三废”，而且使用该产品粘合的纸板，纸箱具有表面平整，不吸潮，粘接牢固，不脱胶，不跑楞等优点，并且有较高的压缩强度、戳穿强度、剥离强度，其主要技术质量指标均达到或超过出口包装纸箱的要求。

配方（质量份）

水	250	硼砂	0.5
玉米淀粉	50	辛醇	0.2
NaOCl（Cl 9%~10%）	8~10	催干剂	0.5
硫酸亚铁	0.5		

此胶为不需加热设备的快速冷制玉米淀粉胶黏剂工艺。该工艺主要是应用了自制氯含量适中的氧化剂，具有工艺简便、设备投资少、见效快等优点，适合中小企业和瓦楞纸箱厂家的自产自用，因为它与热制法相比能节约大量的能源，同时也降低了胶黏剂的成本，生产出的纸箱比泡花碱生产的纸箱轻，粘接强度高，所以很受用户欢迎。此剂质量稳定，密闭贮存两个月黏度不变，仍有很高的流动性，无沉淀，无变质凝胶现象，具有防腐性能。

配方（质量份）

玉米淀粉	12	水	80
烧碱	1.2	硼砂	0.2
催化剂	0.0001	Na ₂ CO ₃	0.2
NaOCl (Cl 10%)	5		

此胶为普通冷制冷用胶。

配方（质量份）^[55]

木薯淀粉 (≥100 目)	20	亚硫酸氢钠	0.5
水	100	白土 (南海罗村)	6.0
H ₂ O ₂ (30%)	1.8	磷酸三丁酯	少量
NaOH	2.0	甲醛	少量
硼砂	0.1		

此胶为适用于瓦楞纸用的快干型胶黏剂。

白树木等^[56]采用氧化淀粉与丙烯酰胺接枝共聚后，加入一些改性剂生产的再湿性胶黏剂不但价格较低，且具有粘接力强，流变性好等许多优点。

配方（质量份）

氧化淀粉 (用 H ₂ O ₂)	100	增塑剂	10~50
丙烯酰胺	10~50	催化剂 (接枝)	0.01~0.5
引发剂 (过二硫酸铵)	0.1~2		

将玉米淀粉加水搅拌制成悬浮浆液调 pH 值约为 10，升温至 50~60 ℃，先加 H₂O₂ 用量的 1/3，再在 0.5~1 h 内滴加剩余的 H₂O₂。随后补加 25% NaOH 使反应维持在 pH=10，反应时间约 2 h。再用盐酸把上述浆液的 pH 值调至 4.5~7 后，分别加入丙烯酰胺、过二硫酸铵、催化剂、增塑剂，升温 80~90 ℃，接枝反应一定时间至合适黏度即为合格产品。

配方（质量/g）

淀粉	304	尿素	20
双氧水	32	交联剂 A	16
烧碱	8	交联剂 B	16
盐酸	12.8	去离子水	400

此胶^[57]为一种通过在氧化淀粉中加入交联剂制得的商标胶。黏度适中，固含量高，初黏力强，干固快，防霉变性好，防冻性好，成本低。该高速商标胶在山东，黑龙江等地啤酒厂应用，效果良好，贴瓶速度可达2万瓶/h以上。

配方（质量份）

淀粉	100	水	500
NaOH	10	硫代硫酸钠	适量
NaOCl	35	硫酸镍	0.1
硼砂	1.5	催干剂 A、B	各 2 份

此胶^[58]用冷制法 NaOCl 氧化淀粉。该胶黏剂干燥速度和水玻璃相当，干燥时间为 23.5 min，不需烘干设备，且可弥补水玻璃易泛碱、返潮等不足。因此可替代水玻璃在中小型纸箱厂应用。

配方（质量份）

玉米淀粉	20.7	NaOCl	5.9
NaOH	2.1	硼砂	0.1
Na ₂ S ₂ O ₃	0.3	NiSO ₄	适量
水	70.9	NaCl	适量
明矾（催干剂）	适量	磷酸三丁酯	适量

此胶^[59]采用 NaOCl 作氧化剂，常温下，经氧化、糊化、交联所制。它为微黄色半透明黏稠液体，黏性好、流动性好、稳定性好、干燥快的淀粉胶黏剂。

配方（质量份）

淀粉	10.5~15.0	NaOCl	2.0~3.0
硼砂	0.4~0.5	液碱	2.5~3.8
CMS	0.5~1.0	水	余量
OS 催化剂	0.026~0.038		

该法生产设备简单，不需热源，添加微量 CMS 作稳定剂，既缩短了氧化时间，又有效防止凝沉作用的发生，有效地提高了贮存期。

配方（质量份）

玉米淀粉	100	氯酸钠	0.064
KMnO ₄	5.1~5.5	MgSO ₄	0.3~0.5
硼砂	1.5~1.7	磷酸三丁酯	适量
NaOH	12~13		

此胶^[60]以玉米淀粉为原料，主要用于纸质较好的出口纸箱，若在此胶中加入填料 30~40 份可用于纸质较差的内销箱。本胶粉系列不但性能优良、粘接强度大、干燥速度快，而且施胶成本低于泡花碱 30% 左右。产品为粉状，给运输和存放带来极大方便。调用时，只需加入适量室温（25℃）生水搅匀即可。

3.5.8 其他变性淀粉胶黏剂

糊精和氧化淀粉是发展最早和最快的淀粉衍生物，大量在各种工业上广泛使用。其他变性淀粉品种繁多，用途广泛，除了用于一般胶黏剂生产外，还大量用于造纸工业、纺织工业及其他行业等，几乎占到造纸化学品总量的 80%~90%，其中阳离子淀粉、酶转化淀粉主要用于表面施胶剂，而磷酸酯淀粉主要用作涂布胶黏剂。羧甲基淀粉具有良好的水溶性、乳化性、透明性和高黏性，可替代羧甲基纤维素胶用作纸板胶、墙纸胶、罐头密封胶、牙膏胶黏剂等，在生产成本和使用效果上具有一定的优势。而接枝共聚淀粉作为一种新型胶黏剂，具有优良的成膜性、膜层强度高、粘接性能好，已应用于多个行业。

（1）纺织品助剂^[61,62]

变性淀粉浆料在纺织上的开发应用，近年来在我国发展很快。目前国内生产使用的变性淀粉主要有酸解、氧化、酯化、醚化、交联及复合变性淀粉等。接枝淀粉在国内市场已批量生产，但应用效果有待实践检验。目前国内变性淀粉类浆料用量约占纺织浆料总用量的 2/3。如酸解淀粉可作高特棉纱、黏胶纱及苧麻纱的主浆料，与 PVA 或聚丙烯酸酯组成的混合浆可作涤/棉、涤/黏或涤/麻混纺纱的浆料。淀粉乙酸酯可作为天然纤维纱及涤/棉混纺纱的浆料，作为细特、高密棉织物及麻纱的主浆料，也可作为涤/棉、涤/黏、

涤/毛等混纺纱的混合浆料。在此特别提到接枝共聚淀粉。接枝淀粉是最新一代的变性淀粉，从原理上讲也是最有前途的一种变性淀粉。接枝淀粉既具有淀粉浆料的特点，又具有合成浆料的性能。与其他变性淀粉相比，接枝淀粉对疏水性纤维的黏着性、浆膜弹性、成膜性、伸长度及浆液黏度稳定性均有很大程度的提高。国内从 20 世纪 80 年代开始研制这种变性淀粉，据报道目前国内已有厂家批量生产。数年前，国外有专利报道接枝淀粉可全部替代 PVA 用于涤/棉纱上浆，但还未见实用报道。因此接枝淀粉的性能还有待进一步完善，关于对 PVA 的替代量问题还需要进一步的研究探讨。

各类变性淀粉广泛用于印花糊料作为胶黏剂使用^[63,64]。

配方

羧甲基淀粉	6~8 kg	水	加至 100 kg
-------	--------	---	-----------

徐徐将羧甲基淀粉倒入已加入一定量冷水的调糊锅内，不断搅拌，待成透明糊液即可使用。

配方

羟乙基淀粉或羟丙基淀粉	8~10 kg	水	加至 100 kg
-------------	---------	---	-----------

操作同羧甲基淀粉。

配方

染料	x kg	羟乙基淀粉原糊	50~60 kg
防染盐 s	1 kg	尿素	5 kg
小苏打（或纯碱）	1.5 kg	水	加至 100 kg

用少量冷水将染料调成浆状。加入事先溶解好的尿素和防染盐 s 混合溶液，再加入温水或热水，使染料充分溶解，然后将已溶解好的染料溶液过滤后加入原糊中，搅拌均匀。临用前加入溶解好的小苏打或纯碱溶液。此胶用于活性染料印花。

（2）造纸工业

在国外，变性淀粉在造纸生产中的用量在整个变性淀粉用量中所占比重很大，美国占 63%，欧共体占 58%；但在我国，目前这一比例还较低。1997 年我国纸和纸板的年产量已达 2744 万吨，位居世界第三位。若按发达国家的应用水平，变性淀粉的年需求量应

在 50 万吨以上，而目前仅 10 万吨左右，因此有很大的市场潜力。

施胶是对纸浆、纸张或纸板进行处理，使其获得抗拒流体（主要是水）渗透的性能。施胶的程度和方式，根据纸和纸板的质量要求不同而不同。大多数纸和纸板是经过施胶的，也有些纸和纸板并不需要施胶。施胶方法分为内部施胶（或浆内施胶）和表面施胶两种方法，内部施胶是将施胶剂加入浆中，表面施胶则是在抄纸工序中，将施胶剂施加于纸和纸板的表面。表面施胶经干燥后施胶剂便在纸和纸板表面形成一层胶膜。由于施胶剂种类繁多，性质各异，因此，表面施胶后，纸和纸板的许多性能也会随之发生变化，以此使其得到改善。表面施胶的主要作用概括如下：①提高纸和纸板的印刷性能；②改善纸和纸板的抗油和抗水性能；③提高纸和纸板的物理强度；④由于表面施胶使纸面覆盖了一层薄膜，故可提高纸张的耐久性和耐磨性；⑤表面施胶可减少纸张的两面差；⑥表面施胶可节省胶料，减少流失。天然未改性的淀粉黏度较高，流动性差，容易聚凝，用水稀释后易沉淀，故在表面施胶中已被各种改性淀粉所代替。

纸的加工即是对所抄制的原纸进行再加工，获得原纸所没有的某些特性的纸张称为加工纸。根据加工方法不同，加工纸又分为涂布加工纸、变性加工纸、复合加工纸、成型加工纸等。因此，涂布是造纸行业的一个重要环节，涂布化学品多，配方复杂，工艺要求高。涂布与表面施胶都是将化学品作用在纸的表面，淀粉在此都起胶黏剂的作用，但两者之间存在着许多不同，其中最基本的区别：一是表面施胶只用胶黏剂，而涂布除用胶黏剂外还用颜料等化学品；二是通常表面施胶的胶料是被压榨到纸页内的，而涂布的颜料只涂在纸的表面。

变性淀粉是涂布配方中的重要成分，主要用作胶黏剂，有如下优点：①具有良好的黏结性能，能使颜料颗粒相互粘接并黏附在纸张上；②具有良好的保水性，能防止涂料在制作时出现脱水现象；③能提供刮刀涂布时的流变性；④有较宽的黏度范围，可满足大多数涂料的黏度要求；⑤与许多合成胶乳具有良好的相容性，且能改

善合成胶乳的性能等。

涂布用变性淀粉约占造纸工业变性淀粉总用量的 8%，与浆内添加的用量相近。用作涂布胶黏剂的主要变性淀粉的种类及性质见表 3-36 所示。

表 3-36 涂布胶黏剂的主要变性淀粉的种类及性质

变性淀粉种类	糊的透明性	颜色	稳定性	对颜料的黏结性
羟乙基化及酯化淀粉	优良	优良	优良	优良
氧化淀粉	好	优良	优良	好
酸化淀粉	尚好	优良	尚好或差	尚好或好
酶转化淀粉	尚好	好	好	尚好或好
预糊化淀粉	尚好	好或尚好	尚好	尚好或好

另外变性淀粉也广泛用于纸制品加工中。

脲醛树脂胶具有耐水性和抗老化性差，游离甲醛含量偏高，固化时胶层体积收缩产生内应力而引起胶层龟裂等缺点。另外，在生产和实际应用过程中都有游离甲醛逸出，尤其是国内一些中小型企业生产和使用的脲醛树脂胶黏剂中游离甲醛含量高达 3%、7%，这不仅污染环境，而且严重影响生产者和消费者的身心健康。为了提高它的粘接性能，近来广泛使用变性淀粉与其混合使用。脲醛树脂改性淀粉胶常采用掺混法，反应机理是氧化淀粉胶中的羟基能与合成的脲醛树脂中的二羟甲基脲及低聚物进行交联共聚；其次，在酸性条件下脲醛分子链中通过羟甲基及酰氨基上活泼氢进行缩聚反应成为具有网状结构的树脂，同时，变性淀粉的分子结构中醛基能与脲醛中的羟基形成半缩醛及缩醛结构，最终形成具有淀粉链参与的交联体型结构。正是由于脲醛树脂与变性淀粉相互反应形成的网状结构，有效阻止了淀粉胶的渗透作用，提高了淀粉胶的耐水性、初黏性，缩短了干燥时间。下述配方以玉米淀粉通过氧化断链，形成有适当聚合度的醛化淀粉，然后与脲醛树脂进行混合使用，从而提高了脲醛树脂胶的耐水、耐老化性能及粘接强度。

配方

双氧水 (30%)	9 ml	甲醛 (37%溶液)	142 g
玉米淀粉	500 g	尿素	53 g
氢氧化钠 (固体)	5~6 g	氨水 (28%溶液)	0.8~1.0 g
催化剂 C_1	0.25 g	盐酸 (15%)	适量
水	200~400 ml	氢氧化钠 (15%溶液)	适量

在带搅拌器的容器中先加入水及双氧水，再加入固体氢氧化钠及催化剂 C_1 。充分搅拌使各物料充分溶解成溶液后待用。同时，在另一带搅拌器的容器中先加入玉米淀粉，在不断搅动下慢慢倾入开始制得的溶液。喷完后，将淀粉取出放入搪瓷盘中摊铺成厚为 1~1.5 cm 的薄层。放入恒温干燥箱中，在 60~65 °C 温度下反应 2~3 h，再降至室温后取出研细，过 200 目筛，筛去粗粒，细粉即为粉状氧化淀粉。在带搅拌器及回流冷凝器的反应釜中加入甲醛，在搅拌下加热升温至 30~40 °C，然后加入氨水，使釜液 pH 值调节到 7.5~8.0。搅拌均匀后，加入尿素总量的 80%。在 0.5 h 内升温到 70~75 °C。第二次加入剩余尿素，再在 0.5 h 内升温至 90 °C。保温下回流反应 30~40 min，然后加入适量盐酸，使釜液 pH 值达到 5~6 左右。当测试反应液黏度达到 40~120 s (涂-4 杯)，即可降温至 70~75 °C。再用 15% 氢氧化钠溶液调节釜液 pH 值为 7.5~8，即制得脲醛树脂。将得的脲醛树脂控制在 63~68 °C 的温度，在不断搅拌下加入制得的氧化淀粉，加入量为脲醛树脂量的 5%~10%。加完后，再继续保温搅拌反应 30~60 min。然后再用 15% 氢氧化钠溶液调节料液 pH 值为 7.5~8.0 时，就可降温出料，制得固含量约为 58%~62% 的半透明液体，即为氧化淀粉改性脲醛树脂胶黏剂。使用方法与一般脲醛树脂胶相同。

配方 (质量份)

玉米淀粉	60~65	硼砂	0.4~0.5
H_2O_2 (30%)	1.6~1.8	改性脲醛树脂	1.5~2
催化剂 Mn^{2+} 、 Fe^{2+}	0.01~0.02	水溶性三聚氰胺树脂	少许
终止剂 Na_2SO_3 、 $NaHSO_3$	0.4~0.5	磷酸三丁酯	少许
$NaOH$ (30%)	3~4	$CaCO_3$ (轻质)	5~7
		分散剂	适量
		水	700

此胶为一种快速固化胶黏剂，外观为红棕色或米黄色黏稠状液体，固含量 $>16\%$ ，粘接强度 $>60[\text{N}/(0.1\text{ m}^2)]$ ，放压 $2\sim 3\text{ min}$ 完成初黏，自然干燥时间为 $2\sim 3\text{ h}$ 。

聚乙烯醇对纤维有非常强的黏着力，因此广泛用作纸加工的胶黏剂。用其改性淀粉可提高淀粉胶充分的平衡黏着力。聚乙烯醇改性淀粉胶的合成根据 PVA 加入量的多少及工艺要求可采用掺混法或共混反应法。反应机理是在碱性条件下，通过偶联剂的作用，PVA 能与含醛基的改性淀粉形成具有网状结构的高聚物共混体，该胶黏剂特别是对瓦楞纸有很强的粘接力。

典型配方^[65]

甲	水	350 kg	PVA	5 kg
	玉米淀粉	85 kg	硼砂	1 kg
乙	水	150 kg	NaOH 溶液	10 kg
	玉米淀粉	15 kg		

本品采用主体-载体法制备。所制胶不沉淀、不霉变，质量稳定，使用方便，使用期长，原料易得，制胶工艺简单，操作简便。用其制成的瓦楞纸板粘接牢度达到 $58.8\text{ N}/10\text{ cm}^2$ 以上。

配方（质量份）^[66]

玉米淀粉	20~22	NaOH	2.3~2.5
复合氧化剂	1.6~2.0	硼砂	0.4~0.5
催化剂	0.01~0.02	终止剂	0.4~0.5
分散剂	0.1~0.2	填料	3~4
聚乙烯醇（1799）	0.5~1.0	脲醛树脂	0.5~1.0
催干剂	0.01~0.02	水	65~75

本品为乳白色黏稠液，黏度（ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，涂-4 杯）为 $60\sim 80\text{ s}$ ，初黏时间为 12 min ，干燥时间为 $1.5\sim 2\text{ h}$ ，剥离强度为 $\geq 588(\text{N}/\text{m}^2)$ 。该胶黏剂不仅提高了淀粉胶黏剂的粘接强度，而且使干燥时间大幅度缩短，成本低，合成方法简便，易于操作，便于在瓦楞纸工业的冷固化工工艺生产。

酚醛树脂改性淀粉胶的制备原理就是利用淀粉降解后生成的醛

基可部分或全部代替甲醛，在酸性或碱性条件下，采用共混缩合法工艺，与苯酚进行缩聚反应。酚醛树脂改性淀粉胶与普通酚醛树脂胶的物理、化学性质及使用性能极为相似，生产和施胶条件大大改善，而且生产成本降低，为工业大规模生产创造了有利条件。曹文辉等^[67]采用下述方法制备苯酚-淀粉胶。称取苯酚 20 g 及 60 ml 水和 0.2 g 六次甲基四胺投入三口瓶中，加热溶化后再加入硫酸 0.5 ml，开始搅拌并加入淀粉 30 g，开始升温。当升温至 100 ℃左右时保温让淀粉完全溶解。继续升温至 120 ℃时淀粉开始凝胶化，继续升温至 140 ℃，淀粉开始水解。保温水解至完成，黏度降低到正常状态。再升温至 150 ℃开始有馏出液，用氢氧化钠调整 pH 值为 6.5，继续升温至 160 ℃时苯酚与淀粉进行缩合反应，保持温度约 5 min 左右，馏出液减少，再维持 5 min 左右出料。最后得到的苯酚-淀粉胶为棕黑色，其水溶性较差，在施工中可以用醇和水的混合物进行稀释。

其他配方举例如下。

配方（质量份）

玉米淀粉	10	硼砂	0.2
NaOCl (10%)	5	PVA	1
NaOH	4	PAM	0.1
NiSO ₄	0.02	钠基膨润土	8
小苏打	0.2	水	71.48

本品为均匀黏稠状浅黄液体，黏度（涂-4 杯）为 50 s，固含量约为 24%，贮存期 > 30 天。该胶黏剂主要用于瓦楞纸生产中，与原有的淀粉胶相比提高了初黏力，增大了粘接强度，明显加快了自然干燥速度。但是在阴雨季节，相对湿度达 85% 时，自然干燥速度还不理想。

配方（质量份）

淀粉磷酸酯	100	甲醛	1
甘油	2	硼砂	3
水	400		

此胶为纸板胶黏剂。

配方（质量份）

玉米淀粉	100	磷酸（85%）	3
水（自来水）	250	尿素	13
硫酸亚铁	0.05	甲醛（37%）	10
NaOH（30%）	9	硼砂	10
H ₂ O ₂ （30%）	4	瞬粘调节剂（自制）	0.1
亚硫酸氢钠	0.05		

本品为用于各种速度灌装机使用的标签胶黏剂，浅黄色半透明高黏稠胶液，pH 值为 7 ± 0.5 ，固含量为 $38\% \pm 2\%$ ，用冷水浸泡 12 h 不脱离，瞬间传递性合格，涂膜干后不脆裂。

（3）其他用途^[68~70]

预糊化淀粉由于具有常温溶水性、凝胶性、保水性、膨润性及高温灰化性等特点，所以在铸造工业中得到广泛应用，成为举世公认的优良胶黏剂。它不仅靠粘接作用把砂子按一定形状固定下来，不致散裂和掉砂，而且还可防止由于浇注时高温急剧变化所发生砂面拱起和剥离造成的铸件缺陷。因此预糊化淀粉在铸造工业中应用效果十分显著。

配方（质量份）

新砂	100	碳酸钠	0.4~0.5
预糊化淀粉	1~2	水	4~5
膨润土	6~7		

本胶用于铸铁湿型砂中。先将新砂、预糊化淀粉、膨润土和碳酸钠干混拌匀，再加水湿混拌匀即可。

配方（质量份）

新砂	100	糖浆	1~3
预糊化淀粉	0.5~1	废机油	0.8~1
膨润土	12~14	水	5~6

本胶用于铸钢湿型砂中。将新砂、预糊化淀粉、膨润土干混拌匀，再加水、糖浆和废机油湿混拌匀。

配方（质量份）

甲	预糊化淀粉	8~10	水	100
	膨润土	8~10		
乙	预糊化淀粉	4~6	水	100
	普通黏土	4~6		

本品用于粘接油砂和黏土砂的砂芯。先将预糊化淀粉、膨润土或普通黏土干混拌匀，然后渐渐加入水中，边加入边搅拌，直到搅匀为止。

配方（质量份）

标准砂	5000	水	150
淀粉磷酸酯	150	膨润土	80

此胶为铸造型胶黏剂，其粘接工艺为：先将砂及胶粉在砂机中混匀，缓慢加入水和膨润土，再混匀后去料，经挤压成型，烘干后成为试件。

变性淀粉具有可食用性、生物相容性和可降解性，因此也广泛用于食品工业中作胶黏剂。

西式火腿肠配方（质量份）

肉	100	亚硝酸钠	0.02
淀粉磷酸酯	26	抗坏血酸	0.1
大豆蛋白	1	三聚磷酸钠	0.2
水	75	红曲色素	0.4
食盐	5	液体猪肉香精	0.5
砂糖	1.5	香辛料	0.8
味精	0.8		

微波食品可食用涂层（%）

小麦粉	30~50	油脂	0~10
玉米粉	30~50	鸡蛋与乳制品	0~3
大豆粉	0~5	预糊化淀粉	0~5
NaHCO ₃	<3	胶体	<4

酸式盐 根据中和值调节

蛋白质、色素、乳化剂、调料及面包屑等适量

另外，变性淀粉也广泛用于其他许多行业，如涂料、木材、医

药、牙膏胶黏剂等等。

配方（质量份）

A	玉米淀粉	60	乙氯乙酸	6
	NaOH	0.3	水	600
B	淀粉胶黏剂	200	轻质碳酸钙	45
	10%磷酸三钠	7.5	滑石粉	5.0
	重质碳酸钙	45		

此胶^[71]以乙氯乙酸为醚化剂制得淀粉胶黏剂，再与其他助剂制得内墙用涂料。

配方（质量份）

氧化玉米淀粉胶液	90~110	磷酸三丁酯	0.05~0.2
轻质碳酸钙	25~32	六偏磷酸钠	0.6~1.0
立德粉	6~10	羧甲基纤维素	0.5~1.5
滑石粉	10~12	涂料色浆	适量
钛白粉	4~6	水	适量

在拌浆机的料桶中先加入水及六偏磷酸钠，使六偏磷酸钠溶解成均匀溶液。再加入 2/3 量的氧化玉米淀粉胶液及磷酸三丁酯，搅匀后再加入余量氧化玉米淀粉胶液。然后，加入已用水溶成糊状的羧甲基纤维素液及涂料色浆，充分搅匀。在搅拌下慢慢加入钛白粉、轻质碳酸钙、立德粉及滑石粉，高速搅匀。最后用三辊研磨机研匀后即可出料包装。使用方法与一般内墙涂料相同。

配方（质量份）

玉米淀粉	150
水	300
二元酸（相对淀粉葡萄糖单位 1 mol）	0.2~0.3 mol
NaOH（25%）	适量
水溶性高聚物	适量

本品固含量为 30%~35%，黏度（20℃）为 200~300 mPa·s，pH 值>8.0，在 100℃下固化速度为 20~30 s，无游离醛，贮存期>30 天。本胶合成工艺简单，可利用现有设备调制，生产周期短，比合成脲醛树脂省时省电。成本略高于脲醛树脂胶黏剂，大

大低于其他非甲醛类胶黏剂。

配方 (质量份)

高岭土	100	硬脂酸钙	0.7
乳胶	12	荧光增白剂	0.3
淀粉-氨基磺酸盐	2.5		

着色涂层物料以干重计占 60%~62%。上述配方的着色涂层具有良好的流变学性质及良好的成膜性,可制得耐火焰的,防水的具有良好印刷性能的纸张和板材。

参 考 文 献

- 1 何照范,熊绿芸,王绍美.植物淀粉及其利用.贵阳:贵州人民出版社,1990
- 2 张燕萍主编.变性淀粉制造与应用.北京:化学工业出版社,2001
- 3 高嘉安主编.淀粉与淀粉制品工艺学.北京:中国农业出版社,2001
- 4 尤新编著.淀粉衍生物.北京:中国物资出版社,2001
- 5 邓宇编.淀粉化学品及其应用.北京:化学工业出版社,2002
- 6 王孟钟,黄应昌.胶粘剂应用手册.北京:化学工业出版社,1987
- 7 邓舜扬编.化学配方集锦.北京:化学工业出版社,1994
- 8 吴自强.氧化淀粉的制备.化工科技动态,1996,(7):17
- 9 秦榕年.各类变性淀粉的制法和应用(续).广西化工,1994,23(2):25
- 10 沈建福,吴晓琴,叶立扬等.马铃薯酸解淀粉的研究.浙江农业大学学报,1997,23(3):297
- 11 马涛,宗旭,赵增煜.酸变性淀粉生产工艺及在部分食品中应用的研究.食品工业科技,1996,(8):35
- 12 郭卓昆.羟烷基淀粉和交联淀粉的制备及应用.重庆科技,1989(9):21
- 13 张力田.交联淀粉.淀粉与淀粉糖,1991,(4):1
- 14 唐雪蓉,李明,唐振岩.交联淀粉的制备与性能研究.郑州粮食学院学报,1994,15(4):68
- 15 郑桂富,徐振相,周彬等.马铃薯淀粉磷酸酯的物理化学特性.应用化学,2002,19(11):1081
- 16 张永华.半干法制备淀粉磷酸酯.淀粉与淀粉糖,2000,(3):11
- 17 陈昕,郑铁武,李炎.淀粉磷酸酯的制备与应用进展.淀粉与淀粉糖,1998,(3):1
- 18 王伟,朱德莲,宋扬.NaCl含量对高取代度CMS粘度的影响.安徽化工,2002,(5):25
- 19 宋国安.淀粉醚的生产和应用.企业技术开发,1996,(9):12

- 20 封学军, 吴加根, 王岩虎. 干法制备高取代度羧甲基淀粉. 粮食与饲料工业, 1999, (2): 37
- 21 赵天法. 羧甲基淀粉的生产与应用. 纤维素醚工业, 2001, 9 (4): 20
- 22 胡湘渝, 刘代俊. 羧甲基玉米淀粉合成工艺的改进. 四川大学学报 (工程科学版), 2003, 35 (1): 115
- 23 陈玲, 余淑君, 杨连生等. 羧甲基淀粉糊性质的研究. 食品与发酵工业, 1996, (3): 22
- 24 徐立宏, 张本山, 高大维. 羟乙基淀粉的制备与应用. 粮食与饲料工业, 2001, (11): 41
- 25 郝爱友, 张海光. 高粘性羟乙基淀粉的制备及其性能. 应用化学, 2000, 17 (5): 553
- 26 周永元, 沈言行. 阳离子淀粉. 棉纺织技术, 1989, 17 (6): 59
- 27 具本植, 张淑芬, 杨锦宗. 高取代度 (0.7) 阳离子淀粉干法制备研究. 大连理工大学学报, 2002, 42 (3): 290
- 28 杨建洲, 董旭飞, 王雄等. 高取代度阳离子淀粉的制备方法研究. 造纸化学品, 2002, (1): 27
- 29 沈一丁, 李勇进. 高取代度阳离子淀粉的制备与应用. 造纸化学品, 2002, (3): 9
- 30 黄佩芳, 童张法, 王海鹏. 季铵型阳离子淀粉的合成研究. 广西大学学报 (自然科学版), 2002, 27 (3): 243
- 31 李广芬, 张友松. 阳离子淀粉. 淀粉与淀粉糖, 1995, (4): 6
- 32 赵艳茹, 王淑敏. 氧化还原体系引发淀粉-丙烯酸接枝共聚的研究. 河南化工, 1996, (5): 16
- 33 钱建亚, 翁才新, 王军. 不同形式铁引发的淀粉-丙烯腈接枝共聚反应. 江苏农学院学报, 1994, 15 (2): 57
- 34 朱晓康. 预糊化淀粉. 粮食与油脂, 1993 (2): 13
- 35 张国全, 方应明. α -淀粉特性的研究. 武汉工业学院学报, 1999, (4): 23
- 36 张力田. 预糊化淀粉. 淀粉与淀粉糖, 1992, (2): 1
- 37 孙乐芳. 淀粉类粘合剂的开发与应用. 化工科技市场, 2002, (3): 31
- 38 杜连起. 论淀粉胶粘剂的生产方法. 化学与粘合, 2003, (4): 200
- 39 连成叶. 档案修裱胶粘剂的研究. 福建师范大学学报 (自然科学版), 1999, 15 (3): 63
- 40 翟广玉, 寇嫻, 毛健民等. 粉状快干型膨化玉米淀粉粘合剂的研究. 包装工程, 2002, 23 (4): 4
- 41 胡巧云, 翟广玉, 郭大众等. 膨化玉米淀粉胶粘剂的制备及应用. 化学与粘合, 2001, (2): 84
- 42 牟春博, 张慧. 粉状淀粉粘合剂的制备工艺流程和原理. 中国胶粘剂, 1997, 6

(3); 29

- 43 任树梅, 李考真. LCA-2 淀粉固体粘合剂的研制. 化学与粘合, 1997, (3): 178
- 44 李来丙, 龚必珍. 新型固体淀粉胶粘剂的研究. 化学与粘合, 2002, (2): 88
- 45 晏海滨, 胡立新. 固状淀粉胶的研制. 化学与粘合, 1994, (1): 14
- 46 罗必兴, 黄强, 杨连生. 淀粉基胶粘剂研究进展. 化学与粘合, 2003, (2): 78
- 47 刘洪云, 王健. 新型水再湿胶的研制. 中国胶粘剂, 1992, 1 (1): 19
- 48 张善成. 麦芽糊精的开发及应用. 粮食与饲料工业, 1994, (3): 35
- 49 罗立新. 淀粉氧化改性粘合剂发展现状及展望. 包装工程, 2002, 23 (5): 65
- 50 贾树仁. 氧化淀粉胶粘剂的制备与进展. 丹东化工, 1993 (1): 8
- 51 毕莉, 董亦斌, 辛小燕. 氧化淀粉粘合剂及其改性的现状. 云南工业大学学报, 1999, 15 (1): 30
- 52 林险峰. 不同情况下氧化剂对玉米淀粉粘合剂质量的影响. 松辽学刊, 1999, (2): 37
- 53 庄敏琦, 庄敏雅. 玉米淀粉粘合剂配方和制作工艺优化研究. 胶体与聚合物, 1999, 17 (4): 35
- 54 陈宪华. 冷制氧化淀粉及快干型淀粉粘合剂. 粘接, 1994, 15 (5): 7
- 55 陈纯馨, 袁毅桦, 赖兴华等. 快干型改性淀粉粘合剂的研制及应用研究. 化学与粘合, 1999, (3): 135
- 56 白树木, 段梦林. 用氧化淀粉、丙烯酰胺生产再湿性胶粘剂的研究. 化学与粘合, 1999, (3): 151
- 57 邹黎明. 高速商标胶的研制. 中国胶粘剂, 2002, 11 (2): 23
- 58 马高琪. 快干玉米淀粉胶的制备. 化工生产与技术, 2001, 8 (2): 5
- 59 黄向红, 金国清. NaClO 氧化冷制玉米淀粉粘合剂. 中国胶粘剂, 2001, 10 (5): 32
- 60 张晓军, 夏春领. 一种高强快干型玉米淀粉粘合胶粉的研制. 中国胶粘剂, 1994, 3 (4): 46
- 61 张宏伟, 韩连顺, 王晓玲. 接枝率对接枝淀粉浆料上浆性能的影响. 纺织学报, 2001, 22 (6): 387
- 62 周永元, 祝志峰. 一类新型浆料-接枝变性淀粉. 中国纺织大学学报, 1997, 23 (4): 8
- 63 马晨红. 新型印花糊料的研究及应用. 河南科学, 2000, 18 (3): 267
- 64 李广芬, 张友松. 羧甲基作印花糊料的应用研究. 印染, 1995, 21 (6): 8
- 65 周友明, 阮湘元, 刘治猛. PVA 改性瓦楞纸板淀粉胶的研制. 东莞理工学院学报, 1997, 4 (2): 51
- 66 刘淑平. 快干型复合淀粉粘合剂的研制. 湖南教育学院学报, 1998, 16 (5): 169
- 67 曹文辉, 吴俊方. 苯酚-淀粉胶的研制. 化学与粘合, 1998, (3): 177

- 68 张锦胜, 张继鉴. 淀粉磷酸酯粘合剂的研制. 中国胶粘剂, 1993, 2 (2): 22
- 69 史成武, 潘克华, 印仁和等. 复合脲醛树脂的制备及在铸造上应用的研究. 安徽工学院学报. 1990, 9 (3): 1
- 70 王国和. 预糊化淀粉在铸造工业中的应用. 淀粉与淀粉糖. 1993, (2): 7
- 71 沈建平. 内墙涂料用淀粉粘合剂生产工艺研究. 涂料工业, 1993 (4): 19

第4章 纤维素类胶黏剂

4.1 概述^[1~7]

历史上,纤维素(cellulose)是高分子化学诞生和发展时期的主要研究对象。纤维素研究的成果为高分子学科的创立和发展作出了重要贡献。20世纪70年代的石油危机和近年来石油化工原料的价格猛涨,以及对环境污染和健康等问题的重视,对纤维素及其伴生物——半纤维素和木质素等可再生资源的充分利用重新成为科研开发的重点。一般地说,自然界为我们提供的资源,一种是“有限的”如煤和石油,在地壳中的贮量愈用愈少。另一种是“无限的”,如太阳能和植物,年年生长,可循环利用,其中最为方便的就是纤维素。它作为一种可更新的资源,在能源不足和资源短缺的今天,具有重大的现实意义。因此,纤维素科学已发展成为一个相当活跃的、各学科相互交叉渗透的化学分支学科。纤维素及其伴生物产品可用于塑料、纺织和造纸等传统工业,也在食品化工、日用化工、医药、建筑、油田化学与生物化学等领域得到广泛的开发和应用。在此介绍纤维素及其伴生物在胶黏剂方面的用途。

纤维(fiber)是形态学上的概念,是指细而长的物质而言;植物纤维(plant fiber)是指植物体内细而长的细胞;纤维素纤维是指完全由纤维素组成的细而长的细胞;纤维素则是植物纤维的主要化学成分之一,与淀粉、糖类同属于碳水化合物。因此,又可以把植物纤维称之为纤维素纤维。纤维素一词因使用的地方不同,而具有不同的涵义。研究纤维素的化学结构时称具有理想结构的纤维素为真纤维素。真纤维素水解后96%的生成物为葡萄糖,并以精制的棉纤维(纤维素含量90%以上)为其代表。可是,木材中纤维素的含量为50%~60%,其中除含有真纤维素外,还含有半纤维

素和少量的木质素。因采取的分析方法不同，所得纤维素的含量亦有不同。故在分析纤维素含量时，常在“纤维素”一词之前冠以方法的名称，并多以这种方法的首创者来命名。综纤维素（Holocellulose）是指纤维原料中的全部碳水化合物，即纤维素和半纤维素之总和。所以，把它叫做全纤维素或总纤维素。制备综纤维素有三种方法：1937年里特（Ritter）等提出的氯化法；1921年施米特（Schmidt）等建议的二氧化氯法；1942年杰姆（Jayme）等发表的亚氯酸钠法。理论上，若综纤维素加上被除掉木质素的质量，应该等于无抽提物试料质量的100%。但是，实际上所得的综纤维素往往是含有少量的木质素，同时也有少量的碳水化合物损失了，尽管如此，综纤维素还是被认为最接近天然存在的纤维素——原纤维素（如未经过处理的棉花）。

纤维素是植物细胞壁的主要组分，构成植物组织的基础。就化学结构而言，纤维素是由许多D-葡萄糖基通过 β -1,4-苷键连接起来的线型高分子化合物，其英文名为“cellulose”。它是法国科学家佩因（A. Payen）在1838年用木材经硝酸、氢氧化钠溶液交替处理后，分离出一种均匀的化合物而首次定下来的，并且认为它是“细胞的基本物质”，除此以外的物质，则认为是“结壳物质”。棉花含纤维素90%以上，亚麻约含80%，木材的细胞膜约含50%，其他如竹子、芦苇、稻草、野草等都含有大量纤维素。在植物细胞壁中除纤维素之外，还有其他化学物质——木质素和半纤维素等。它们是互为伴生成分（或称伴生物），常简称为植物体内的“三素”。

一般而言，在棉花中没有或只有极少木质素；在阔叶木和针叶木中，木质素的含量约为27%~32%（绝对干原料量），禾草类中木质素含量则是14%~25%。木质素是在佩因发现纤维素时称为“结壳物质”的，为一种深色的物质，对硝酸、氢氧化钠溶液的抵抗性较小，分析其元素组成时碳、氢含量都较高。1857年舒尔茨（F. Schulz）提出结壳物质可以叫做木质素（Lignin）。到1865年，木质素这个名词才正式被大家所承认。1906年瑞典科学家克拉逊（Klason）经过多年的研究，首创了采用72%硫酸（或41%盐酸）

来处理木材，最后得到的不被水解的残渣（褐色或深褐色），就是木质素。由于他的一系列研究工作卓有成绩，被誉为“木质素化学之父”。这个制取木质素的方法被公认为经典派的代表，经多年修改、补充后，现已成为木质素的标准定量法。在植物体中还可以分离出某种与木质素相近的化合物——木脂素（lignan）。有人也称它为类木质素（Lignin-like）。现在已经从中分离得出八种木脂素：①简单木脂素；②单环氧木脂素；③木脂内酯；④双环氧木脂素；⑤环木脂素；⑥环木脂内酯；⑦联苯环辛烯型木脂素；⑧新木脂素。上述木脂素大多数是白色晶体，不挥发，难溶于水，易溶于苯、氯仿、乙醚、乙醇等溶剂中，它们在医药上具有止泻、补肾、抗流感病毒等功效。木脂素与木质素的相同点是都具有 C_6-C_3 结构的单体，两者的区别是聚合度不一样，前者是 C_6-C_3 的双聚体；后者是多聚体，故分子量高，两者的性质也就不同。

半纤维素（hemicellulose）的分子链比纤维素分子链要短小得多，其聚合度多数在 200 以下。半纤维素是 1891 年由舒尔茨（Schulz）提出的。他发现在细胞壁的成分中有一种介乎于淀粉类和纤维素类的多糖化合物。它能溶解于冷稀碱液，甚至热水之中，当酸水解时可得到多种单糖以及乙酸等。这种半纤维素在针叶木中含有 10%~15%；阔叶木中 18%~23%；禾草类为 20%~25%。半纤维素并不是由某一种单糖所组成的均一性聚糖，而是由戊糖、己糖等单糖和糖尾酸组合而成的。可认为半纤维素是带有支链的聚糖类化合物，是一群物质的总称。因此，半纤维素没有化学通式。

植物体中可溶性的成分，被各种溶剂（水、乙醚、苯及醇等）溶解出来的物质，统称抽出物。抽出物的种类甚多，但含量却很少，计有果胶、树胶、单宁、色素、生物碱、树脂等等，其总量也不过只有百分之几。另外，大多数植物细胞壁中都含有少量的矿物质，常称为灰分。木材的灰分含量较少，一般约在 1% 以下；禾本科植物（尤其是稻草）的灰分高达 12%。

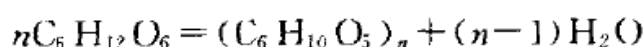
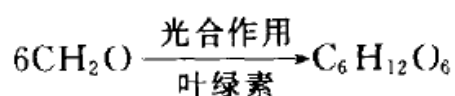
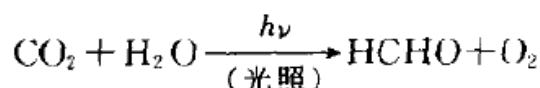
纤维素来源于树木、棉花、麻类植物和其他农副产品，是自然界中取之不尽用之不竭的可再生资源。据不完全统计，全世界现

发现的高等植物约有 30 万种。它们分别属于裸子植物和被子植物。裸子植物又名针叶木，它的叶形是针状的，为常绿树，又被人称为软木。其主要品种是松木、杉木、柏木等，大约有 700 余种。这种植物中所含的纤维素是较多的。针叶木的化学成分主要有纤维素 46%~53%；木质素为 28%~33%；半纤维素（聚戊糖）10%~12%；抽出物（有机溶剂）4%~8%；灰分为 0.3%~1.0%。被子植物系统比较复杂，其中又分为双子叶门和单子叶门。双子叶门中的木本植物叫阔叶木，它的叶形是片状的，为落叶树，又被人称为硬木。其主要品种是杨木、桦木、桉木等，另外棉花、大麻、亚麻、苧麻、黄麻等也是此类。单子叶门中主要是一年（或几年）生的草本植物，如稻麦草、甘蔗、竹子等。阔叶材的化学成分大致如下：纤维素 43%~52%；木质素 17%~23%；半纤维素 20%~24%；抽出物约 1%~2%；灰分为 0.3%~0.8%。棉花是棉属种子植物种子的表皮毛，是植物纤维中最重要的纤维资源，也可以说是最高级的纤维原料。它是自然界中纯度最高的纤维素纤维，质地柔软，强度大，通常直接用于纺织工业。它可经稀碱常压蒸煮得到含量高达 95% 以上纤维素的溶解浆。我国到 1989 年年产浆量已达到 19.76 万吨。棉花纤维的化学成分一般是：纤维素 91%；果胶质 0.6%；油脂、蜡 0.5%；灰分 0.2%；蛋白（氮）0.35%。而棉短绒的成分是：纤维素 89%~90%；多戊糖 1%~2%；灰分 1.4%。棉秆的化学成分为：克贝纤维素 50%；木质素 20%~22%；多戊糖 17%~19%；抽出物（有机溶剂）1.4%~1.6%。禾本科植物茎秆的化学成分一般是：纤维素 45%~50%；木质素 25%~28%；多戊糖 13%~16%；油脂 2%~3%；灰分 6%~8%；果胶痕迹。

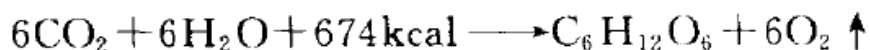
在世界范围内，木材不仅是造纸工业的主要原料，也是纤维素化学工业的重要资源。在造纸工业作为造纸工业原料的树木，首先要通过机械法、化学法或化学机械法分解成单根纤维，通常相应地称为机械木浆、化学木浆或半化学机械木浆，然后根据各种要求，漂白成各种不同白度的浆料。如果用于纤维素化学工业，则必须采用酸性亚硫酸盐法或预水解硫酸盐法煎煮，在蒸煮过程中最大限度

地脱去木质素，同时又脱去半纤维素，然后通过漂白以及盐酸酸化等手段，除去残留木质素、有色物质以及铁离子等，制成溶解浆。衡量溶解浆等级最重要的指标是测定其中 α -纤维素的含量。所谓 α -纤维素也有人称为持久性纤维素，就是指浆料在 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下经 17.5% NaOH 或 24% KOH 溶液中浸渍 45 min 后的不溶部分。 α -纤维素是一个工业术语，没有严格的学术含义，与它相关的还有 β -纤维素和 γ -纤维素。向上述溶解部分中加入乙酸中和，沉淀出来的叫做 β -纤维素，不沉淀的部分叫做 γ -纤维素。 α -纤维素中包括未降解的纤维素和少量半纤维素。 β -纤维素为高度降解的纤维素和半纤维素。 γ -纤维素全部是半纤维素。Staudinger 等曾用黏度法测定这三种纤维素的聚合度。 α -纤维素的聚合度大于 200。 β -纤维素的聚合度为 10~200 左右， γ -纤维素的聚合度小于 10。

纤维素是在植物体内通过光合作用将化学物质沉积于细胞壁上形成的。为了叙述方便起见，有时将十分复杂的光合作用形成纤维素的过程，简化为下列反应方程式：



或者用一个通式表示：



(1kcal=4.1868kJ)

此式说明：植物体中的叶绿素在光照的条件下，从周围环境取得 CO_2 和 H_2O ，发生一系列的光化学和生物化学反应，最终得到碳水化合物（葡萄糖），再脱去水而形成纤维素。由于纤维素工业的重要性逐渐提高，因此对于纤维素的人工合成也进行了大量研究工作。

4.2 纤维素的结构、性能及其衍生物

4.2.1 纤维素的结构

纤维素是天然高分子化合物。根据大量的实验事实，认为表示

纤维素的化学结构式必须满足下述三项条件：①它的结构单元是葡萄糖基，整个分子是均一性的聚糖；②葡萄糖基之间通过 β -1,4-苷键联结；③纤维素分子中的基本联结单位是纤维素苷糖。从上述研究看出，纤维素分子结构最主要的特征是：纤维素苷糖是支配其构象的基本单元。据研究，它的长度约为 1 nm，形成“恒等周期”，即单位为 1 nm 的小分子重复聚合而成大分子。此外，相邻两个葡萄糖基彼此的位置呈 180° 扭转，这样才能使 1,4-碳位联结牢固。经过长期的研究，确定其化学结构是由 D-吡喃葡萄糖酐 (1 \rightarrow 5) 彼此以 β -1,4-苷键联结而成的线型巨分子，其化学式为 $C_6H_{10}O_5$ ，化学结构的实验分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n 为聚合度)，由含碳 44.44%、氢 6.17%、氧 49.3% 三种元素组成。纤维素的重复单元是纤维素二糖 (cellobiose)。纤维素分子的化学结构式有开链式、氧环式 (即 Haworth 式)、椅式等几种形式。纤维素的结构式用 Haworth 式表示 (见图 4-1)。

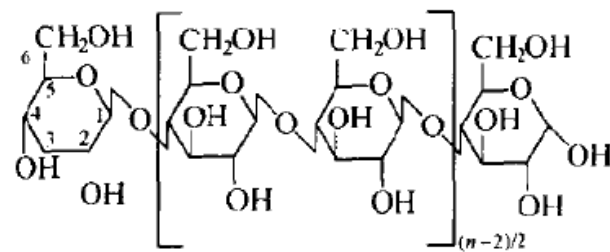


图 4-1 纤维素的分子链结构式

(n 为 D-葡萄糖酐的数目，即聚合度)

纤维素的聚合度表示分子链中所联结的葡萄糖酐的数目，在分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 中， n 为聚合度，通常用 DP 表示，并可由聚合度计算出分子量 (分子量 = 162DP)。天然纤维素的平均聚合度很高。纤维素的相对分子质量一般是从 50 万~100 万。实验测定的分子量是一种统计平均值。纤维素的平均分子量在溶液中进行测定，采用的方法有：①化学方法 (端基分析法)；②热力学方法 (蒸气压、渗透压、沸点升高、冰点下降)；③动力学方法 (超速离心沉降速度法、超速离心沉降平衡法和黏度法)；④光学方法 (光散射法) 等。不同方法都有其优缺点和适用范围的局限性，而且得到不同类型的

平均分子量。纤维素由很多长度不同的线型高分子所组成，分子量有大有小，并不相同，这种分子量的不均一性，可称为多分散性。因此，纤维素的分子量应该采用分子量的分布曲线来表示，即以在某一分子量范围内的分子质量占总分子质量的百分数来表示。如果某一种纤维素的链分子长短差不多，则其均一性较高，多分散性就小；反之，均一性差，多分散性就大。按不同的链分子长短分成若干部分，这种办法叫做分级。纤维素及其衍生物的分子量分布，最基本的方法是分级沉淀、分级溶解和凝胶渗透色谱方法。纤维素的分子量及其分布影响到纤维素材料的物理机械性能（强度、模量、耐折度等）、纤维素溶液的性质（溶解度、黏度、流变性等）以及纤维素材料的降解、老化及各种化学反应（见表 4-1）。

表 4-1 各种平均相对分子质量测定方法及其适用范围

测定方法	适用相对分子质量范围	平均分子量类型	方法类型
端基分析	3×10^4 以下	数均	绝对法
沸点升高	3×10^4 以下	数均	相对法
冰点降低	5×10^3 以下	数均	相对法
气相渗透压	3×10^4 以下	数均	相对法
膜渗透压	$2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	数均	绝对法
光散射	$2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	重均	绝对法
超速离心沉降速度	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	各种平均	绝对法
超速离心沉降平衡	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	重均、Z 均	绝对法
黏度	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	黏均	相对法
凝胶渗透色谱	$1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$	各种平均	相对法

1937 年 Meyer 和 Misch 对天然纤维素提出了第一个分子模型，称为伸直链模型， β -D-失水纤维素二糖的单元是笔直的构象，配糖键的平面与两个吡喃葡萄糖环成直角关系，重复距离为 $1.03 \times 10^{-9} \sim 1.04 \times 10^{-9}$ m。但这种模型存在着立体化学上不可接受的构象。目前，这种模型已被放弃。1943~1949 年期间，Hermans 提出了纤维素的弯曲链模型，通过 σ 键和 σ 键的旋转到适当的非零角度，解决了 Meyer-Misch 模型中不符合立体化学和纤维素有关物理数据的问题。Jones, Ramadandran, Ress 和 Skereth 等使用各

种现代模拟方法研究纤维素的链构象，证明纤维素Ⅰ和纤维素Ⅱ都符合这种模型。目前纤维素链的二糖重复单元的构象，基本上采用 Hermans 的弯曲链模型。部分研究者提出的链构象的弯扭模型是 Hermans 模型的一种改进，Hayashi 等的研究认为，纤维素Ⅰ簇（纤维素Ⅰ，纤维素Ⅲ_I，纤维素Ⅳ_I）的构象为 Hermans 的弯曲链构象，纤维素Ⅱ簇（纤维素Ⅱ，纤维素Ⅲ_{II}，纤维素Ⅳ_{II}）为弯扭链构象。

纤维素的聚集态结构即所谓超分子结构，是研究纤维素分子间的相互排列情况，主要包括结晶结构（晶区和非晶区、晶胞大小及形式、分子链在晶胞内的堆砌形式、微晶的大小）、取向结构（分子链和微晶的取向）和原纤结构。至今发现，固态下的纤维素存在着五种结晶变体，即天然纤维素（纤维素Ⅰ）、人造纤维素Ⅱ、人造纤维素Ⅲ、人造纤维素Ⅳ和纤维素Ⅴ。这五种结晶变体各有其不同的晶胞结构，并可由 X 射线衍射、红外光谱、Raman 光谱等方法加以辨认。纤维素Ⅰ是天然存在的纤维素形式。关于它的晶胞尺寸，至今提出了两种主要的晶胞模型，即 Mayer-Misch 模型和 Homjo-Watanabe 模型。1929 年安德烈斯（Andress）提出了纤维素的“单元晶胞”模型，属于单斜晶系。后来的研究者对它的晶胞堆砌情况进行了研究。1937 年迈耶（K. E. Meyer）和米希（L. Misch）提出了纤维素的单斜晶胞模型，这就是被人们广为接受的纤维素结晶结构模型，俗称纤维素Ⅰ。纤维素Ⅱ是把纤维素Ⅰ经过溶胀处理之后生成的变体，是工业上使用最多的纤维素形式，其中最出名的是丝光化纤维素或者是天然纤维素的衍生物，它与纤维素Ⅰ有很大的不同。纤维素Ⅲ是利用天然纤维或再生纤维在液氨或干燥乙胺中处理而生成的氨纤维素，再蒸发掉氨后所得到的一种变体。纤维素Ⅲ根据所用母体不同进行分类，由纤维素Ⅰ得到的纤维素Ⅲ称为纤维素Ⅲ_I，由纤维素Ⅱ得到的纤维素Ⅲ称为纤维素Ⅲ_{II}。纤维素Ⅳ（也称纤维素 T 或高温纤维素）是把纤维素Ⅰ、纤维素Ⅱ、纤维素Ⅲ经过高温加热后得到的，依母体原料不同也可分为纤维素Ⅳ_I和纤维素Ⅳ_{II}。纤维素Ⅴ是一种新的结晶变体，是将

纤维素溶在浓硫酸或盐酸溶液中，加水沉淀而得到的。至于纤维素 X 尚待进一步研究。这些纤维素变体的晶胞参数见表 4-2。

表 4-2 各种纤维素变体的晶胞参数

轴参数	纤维素 I	纤维素 II	纤维素 III	纤维素 IV
a	8.35	8.14	7.74	8.11
b(纤维轴)	10.3	10.3	10.3	10.3
c	7.9	9.14	9.9	7.9
β°	84	62	58	90

上述各种纤维素结晶变体在一定条件下可发生相互转化。

4.2.2 纤维素的性能

纤维素的密度（或真比重）的平均值大约是 1.550，由于纤维素的结晶度不同，一般值在 1.530~1.560 之间。比热容约为 0.32~0.33 J/(kg·K)，其燃烧热为 17.6 kJ/g (4200 cal/g)。热的传导在沿纤维轴方向较在与之成直角的方向为大，其数值的高低与纤维的孔隙度有关。干纤维的比表面积为 $8 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。纤维素纤维吸水润胀后，内表面积比外表面积增大得多，约为 $3 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。折射率约为 1.53~1.60。纤维素的结晶结构属单斜晶系，呈各向异性并具有双折射性质。纤维素及其衍生物的溶液显旋光性。一般而言，纤维材料为电的不良导体。其导电性与纤维素纤维的制备情况有关。通常引用的纤维素介电常数约为 6.1，影响导电性的因素主要是水分和灰分（或杂质）等。纤维素既不溶于水也不溶于一般的有机溶剂，可溶于铜氨溶液、金属乙二胺络合物、某些胺、酰胺、内酯、亚砷等有机化合物与 N_2O_4 、 NOCl 和醛等组成的溶剂中。

纤维素的化学反应主要分为两大类：纤维素链的降解反应和与纤维素羟基有关的衍生化反应。前者指纤维素的氧化、酸解、碱解、机械降解、光解、离子辐射和生物降解等。而后者则包括纤维素的酯化、醚化、亲核取代、接枝共聚和交联等化学反应。纤维素化学反应是纤维素化学改性和功能材料合成的基础。它与有机化学和高分子化学反应颇为相似，但作为多糖类反应也具有其特色。纤维素与各种试剂间的化学反应大多数是属于非均相反应。在这种反应中试剂对纤维素纤维的润湿能力决定着反应能否进行的可能性。

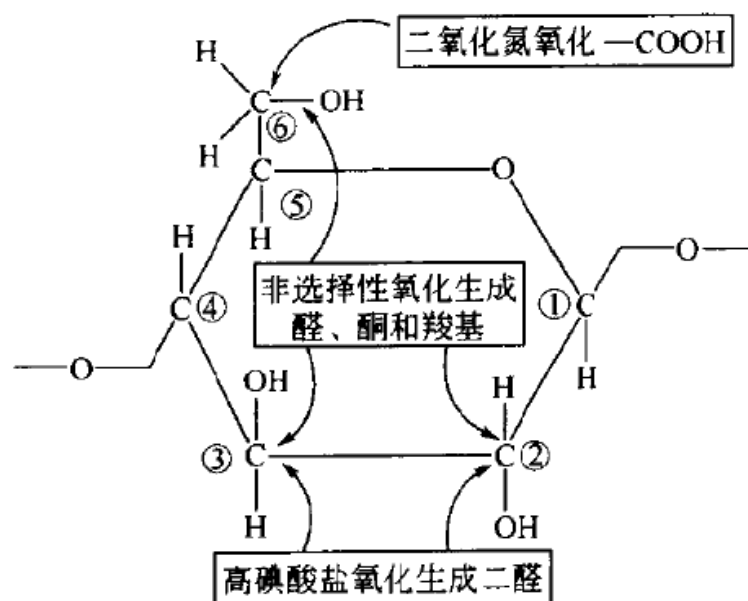
试剂向纤维内部大分子之间的扩散速度 D 和试剂与纤维素相互作用时化学反应速度 r 之间的关系直接影响着产物的均一性。当 $D > r$ 时，即扩散速度大于反应速度时，就会得到均匀的产物。这种情况为均匀反应；当 $D < r$ 时，即扩散速度小于化学反应速度时，就会得到不均匀的产物。这种情况属局部化学反应。

(1) 降解反应

纤维素的降解反应有水解降解、氧化降解、微生物和酶降解、光化学降解以及其他机械降解。纤维素的水解包括酸水解、酶水解和微生物水解。水解纤维素的一般性质如下：①与原来纤维素相比，羟基增多，其吸水性会改变；②醛基（还原性）增加，易受弱碱和热作用，发生变黄作用；③聚合度下降，引起该溶液的黏度减小；④纤维组织被损坏，纤维强度降低，水解纤维素经过干燥后会揉成粉状体。纤维素水解工业在国民经济中占有重要的意义。

(2) 氧化反应

化学上几乎所有的氧化剂均能氧化纤维素。纤维素完全氧化的最终产物是二氧化碳和水，但氧化反应人们感兴趣的基本上是选择性氧化。通过氧化反应，纤维素上可引入新的官能团，从而生成具有不同性质的水溶性或不溶性的氧化产物，一般称为氧化纤维素 (oxycellulose)。纤维素分子中可能产生的各种氧化基团如下所示。氧化剂对纤维素的氧化作用大部分非专一，但也有某些专一性较好。



(3) 酯、醚化反应

纤维素分子中具有羟基，因此可与酸进行酯化反应生成纤维素酯，与烷基化试剂进行醚化反应生成纤维素醚。通过酯化与醚化反应能得到重要的纤维素衍生物——纤维素酯类与纤维素醚类。这两种衍生物目前在纤维素工业中占有极重要的地位，特别是纤维素醚基本上成为了纤维素工业中的核心或单独成为一种工业。

另外纤维素可发生亲核取代反应、接枝共聚反应和交联反应。

4.2.3 纤维素衍生物

4.2.3.1 纤维素酯类

最早的纤维素酯为纤维素硝酸酯，于 19 世纪中期分别由 Bracconnot 和 Schonbeinet 用不同的硝化方法制得。后来出现了纤维素乙酸酯类，随后生产出可溶于丙酮的纤维素二乙酸酯扩大了此类产物的应用，因此对此类衍生物进行了研究与开发，使其成为纤维素衍生物的重要成员。纤维素酯类按其反应的酸类分为纤维素无机酸酯和纤维素有机酸酯。

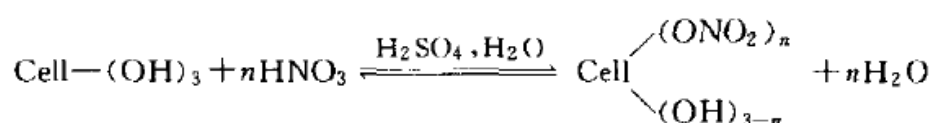
在纤维素无机酸酯中纤维素硝酸酯最具代表性。纤维素硝酸酯不仅广泛用于涂料工业，而且大量地应用于胶黏剂、日用化工、皮革、印染、制药和磁带等工业。对于不同用途，纤维素可以制备成不同硝化程度的产物。相应的纤维素硝酸酯具有不同的溶解度（见表 4-3）。

表 4-3 纤维素硝酸酯的种类

含氮量/%	取代度(DS)	溶 剂	用 途
10.5~11.1	1.8~2.0	乙醇	塑料、清漆
11.2~12.2	2.0~2.3	甲醇、酯类、丙酮、甲乙酮	清漆、胶黏剂
12.0~13.7	2.2~2.8	丙酮	炸药

工业化生产主要采用纤维素与 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸体系进行反应，所得取代度较高，一般在 2.9（含氮量 13.8%）。所用纤维素多数以木浆为主。其反应机理可表示如下。





实际工业生产有间歇法和连续法两种。后者比前者更能生产均匀而又稳定的产物，因而工业上多数采用连续法生产。

纤维素的有机酸酯可以通过纤维素与有机酸、酸酐或酰氯的反应制得。与有机酸的酯化作用，需在高温下进行。在此条件下酸或催化剂会引起纤维素的严重降解。与酰氯的作用，则一般需在吡啶存在下约 100 °C 进行。此时存在结合氮和其他污染物引入纤维素产品的弊病，因而没有商业价值。纤维素有机酸酯的最常见生产方法是纤维素与酸酐的酯化。此反应为一种多相的局部化学反应。因此酯化反应前必须使纤维素进行预溶胀和活化处理。此类衍生物中以纤维素乙酸酯为代表。最早合成的为纤维素三乙酸酯，但直到纤维素二乙酸酯开发成功才得到商业应用。现在不仅可以成功地制备完全取代的纤维素三乙酸酯，而且可以控制性制备部分水解的、水溶性单取代的或二取代的纤维素乙酸酯，并且广泛地应用到胶黏剂、纺织、塑料、烟草和涂料等工业部门以及膜科学研究和开发。目前我国多数厂家生产的纤维素三乙酸酯，主要作为安全电影胶片和照相片基的原料以及熔融纺丝，少量生产的纤维素二乙酸酯，主要用于塑料、涂料、片基等。

在实际中的生产过程可分为多相体系和溶液过程的均相乙酰化。多相体系的乙酰化实际上是纤维状的乙酰化过程，主要用于制备纤维素三乙酸酯。体系中使用惰性稀释剂，如苯、甲苯、吡啶等，以代替或部分代替酯化混合物中的乙酸，使纤维素保持为纤维状结构。使用高氯酸为催化剂制备纤维素三乙酸酯，反应时间约 2 h，温度为 38 °C。均相乙酰化是早期进行均相反应尝试研究的主要反应。它的最大特点是反应的可控性。几乎所有的纤维素乙酸酯都可采用溶液过程的乙酰化。此法以乙酸为溶剂，硫酸为催化剂，酯化剂为醋酐，为多相局部的化学过程。纤维素乙酸酯的技术特征主要由取代度和聚合度决定。相对而言均相体系的乙酰化反应具有广阔的发展前景。

4.2.3.2 纤维素醚类

纤维素醚是以天然纤维素为原料经过醚化反应进行化学改性制得的半成型高分子聚合物，在纤维素衍生物中占有重要地位。1905 年 Suida 首先提出纤维素醚化反应未成功，却引起科学界关注。于 1912 年 Lilienfeld 在实验室用硫酸二乙酯作醚化剂，制得乙基纤维素，并获得第一个纤维素醚制备发明专利。羟乙基纤维素、甲基纤维素和乙基纤维素的工业化生产始于 20 世纪 30 年代由美国先后实现。目前纤维素醚已形成离子型和非离子型为主的两类产品的庞大产业。羧甲基纤维素 (CMC)、甲基纤维素 (MC) 和羟乙基纤维素 (HEC) 分别为离子型和非离子型纤维素醚最重要的品种。目前，全世界总生产能力已达 40 万吨，其中离子型占 67%。纤维素醚的消费方向已形成，离子型的 CMC 主要是合成洗涤剂、纺织印染、食品和石油开采等方面；非离子型纤维素醚主要是建筑材料、乳胶涂料、高分子合成、石油开采及医药、日用化学品制造等方面。我国纤维素醚的开发起步较晚，现在全国纤维素醚总生产能力近 3 万吨，其中 CMC 生产规模最大。全国 CMC 产量实际上已近于纤维素醚的总量。非离子型纤维素醚主要是 MC 和 HPMC (羟丙基甲基纤维素)，生产能力估计是 800~1000 吨/年，而实际产量约为一半。

纤维素的醚化作用可以在均相或多相中进行。目前商业上重要的醚类均由多相生产法制得，并细分为溶剂法 (diluent-mediated processes) 和非溶剂法 (diluent-free processes)，以间歇或连续生产工艺进行。

多相法在整个反应期间，纤维素和纤维素醚处于纤维状或特殊的状态之中。由于纤维素只有结晶、无定形两种属性，在多相条件下便出现一个反应性梯度。多数醚化反应局限于纤维素的无定形区和结晶表面，这对于生产纯水溶性或有机溶剂性产物是十分不利的。为克服上述缺点和促进反应的均匀性，在与烷基化剂作用之前，首先将纤维素转化为碱纤维素。这样除了引起纤维素的消晶作用外，氢氧化钠也起催化醚化反应的作用。

① 溶剂法采用有机稀释剂，用于羧甲基纤维素的制备，是目

前羧甲基纤维素和羟烷基纤维素的主要生产方法。典型的稀释剂包括异丙醇、叔丁醇、丙酮和甲苯等。含有氢氧化钠的有机稀释剂是惰性的，能有效地悬浮并分散纤维素，促进试剂的分散，并作为热传递介质，使反应以较好的动力学进行而易于控制并有利于反应产物的回收。为促进醚化反应的均匀进行，还使用了各种表面活化湿润剂、粉状纤维素、季铵盐相转移剂和低分子化合物。

② 非溶剂法是基于传统黏胶法制人造纤维。通常，将纤维素浸入大于 18% 的氢氧化钠中，然后过滤和压榨以除去过量的碱，此法因而称为浸压法。已撕松的碱纤维素在固体混合器反应器中进行烷基化反应。甲基纤维素、乙基纤维素及它们的混合醚类、乙基羟乙基纤维素、甲基羟丙基纤维素和低级羧甲基纤维素使用此法制得。多数的醚类生产采用间歇法生产流程。多相法制备纤维素醚的工艺过程一般由下列操作步骤组成。

a. 天然纤维素在一定温度下经一定浓度的 NaOH 水溶液作用形成碱纤维素，从而获得与醚化剂反应的活性。

b. 碱纤维素与醚化剂多相非均体系反应，生成的纤维素醚无相态变化悬浮于反应介质中。

c. 醚化反应中未消耗的碱，用适当的酸中和，终止反应。

d. 对反应介质进行回收，并根据产品的性能进行分离及精制。

e. 对产品进行后处理，包括调节溶解性能的表面交联处理、干燥、粉碎和过筛。

均相法主要是由于纤维素溶剂的发现，使得纤维素醚可在溶剂体系中进行。这样生产的纤维素醚具有较好的均整性。它主要用于制备羟烷基纤维素醚类。

纤维素醚的性质取决于取代基的种类、数量和分布。现将常见纤维素醚分述如下。

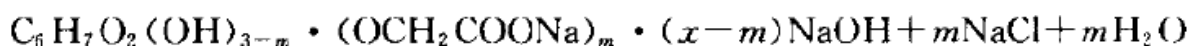
羧甲基纤维素属于离子型纤维素醚。它的吸湿力强，在湿度为 50% 时可吸收 18% 的水分；湿度为 70% 时，吸收 32% 的水分。CMC 的物理性质是：松密度 0.168 g/cm^3 ，相对密度（薄膜）1.6，变黄温度 $180 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ ，碳化温度 $210 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。不同醚化度的产物其溶解

度不同。正是由于 CMC 具有上述特性，因此它的应用是十分广泛的。在石油工业中，向泥浆内加入 0.3%~0.5% 的 CMC 能增大泥浆的稳定性，比不加 CMC 的性能要好得多。在纺织工业中，CMC 常常用来取代优质淀粉作为布料的上浆剂。在纺织品上涂有 CMC，能增加手感及柔软感，布面光润美观，对于纺织物的印染性能也有较大的改进。在洗涤剂 and 化妆品工业中，向洗涤剂里加入约 2% 的 CMC，即能够大大地提高泡沫在水中的稳定性和吸附性，加强了清洗效果。在食品工业中，加有 CMC 的各式花样的奶油冰淇淋，其外形稳定性好，容易着色，不易软化。在医药工业中，CMC 能承担药物的囊膜和片剂的“外衣”，甚至比一般的糖衣更为优越。在造纸工业中，向加工纸的涂料内加入 CMC（或全部以 CMC）作为涂料，将能提高涂料纸的印刷适性，使纸面具有良好的光泽度。此外，CMC 作为胶黏剂在制造铅笔、纸盒、纸袋，以及壁纸、人造木材中都有很大的用途。羧甲基纤维素有酸型和盐型之分。酸型在水中不溶解，工业生产的商品为盐型，有良好的水溶性。CMC 水溶性取代度较低，DS 0.2~0.6 就可溶于水，水溶液在 pH 值为 4~12 稳定，加热也不凝胶。它还具有增稠、粘接、成膜、保护胶体、保持水分及分散稳定性等特性。我国按 2% 水溶液 25℃ 黏度将 CMC 分为五个黏度等级（超高、高、中、低和超低），每个黏度等级又包含有若干不同取代度和纯度的品种，CMC（DS 0.7）的典型性质见表 4-4。

表 4-4 CMC（DS 0.7）的典型性质

性 质	指标	性 质	指标
聚合物粉体		溶液(2%)	
Na-CMC 含量(干基 min)/%	99.5	密度(25℃)/g·cm ⁻³	1.0068
湿含量(max)/%	8.0	折射率(25℃)	1.3855
变色温度/℃	227	pH 值	7.5
炭化温度/℃	252	表面张力(1%溶液)/mN·m ⁻¹	71
表观密度/g·ml ⁻¹	0.75	薄膜	
生物耗氧(保温 5 天)/μg·g ⁻¹		密度/g·ml ⁻¹	1.59
高黏度型	11000	折射率	1.515
低黏度型	17300		

CMC 由碱纤维素通过与醚化剂氯乙酸钠作用生成，主要化学反应有碱纤维素制备和醚化反应：



伴随醚化反应进行，醚化剂水解这一副反应不可避免有一定程度发生：



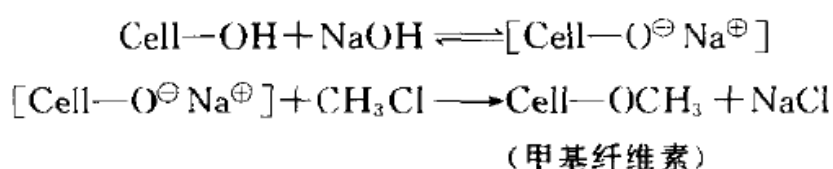
由水媒法制得的 CMC，纯度通常为 70% 左右，杂质主要是醚化剂水解生成的 $\text{HOCH}_2\text{COONa}$ 和未反应的醚化剂（分别占醚化剂用量的 25%~40% 和 5%~20%）以及盐（ NaCl ）。制备纯度较高的产品时，需要除去这些杂质。目前工业上精制的方法是采用含有一定比例水分的有机溶剂反复洗涤粗品。溶剂法醚化效率可提高 10%~20%，能得到纯度 >98% 的 CMC。

水媒法设备^[8]比较简单，投资少、成本低，可制取中、低档产品用于洗涤剂、纺织上浆、胶黏剂、建筑行业 and 石油行业等。虽然它属于古典法，但是由于它有投资少、上马快、生产周期短、成本低等特点，尤其粗制品经济实惠，不仅没有被溶剂法 CMC 取代，而且还有较大发展，可以说在相当一段时间内仍有巨大的市场潜力，特别是高黏水媒法 CMC 产品（高黏 CMC 指黏度 $500 \text{ MPa} \cdot \text{s}$ ，不精制的 CMC）尤其适合于建筑陶瓷、卷烟、涂料市场等行业。水媒法生产，如果掌握了合理工艺与配方，其不精制之粗品也能达到较高黏度。由于它成本低，在许多行业有广泛的应用，因此具有一定的市场前景。目前在国内作为胶黏剂或与其他胶黏剂配合广泛地用于制鞋行业。该产品醚化度大于 0.5 时易溶于水呈透明状液体，可满足作为胶黏剂的需要。

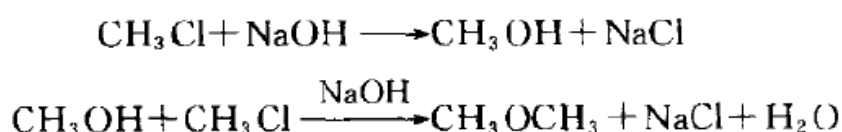
甲基纤维素（MC）的特性是在冷水中有溶解力，而在热水中，这些产品（除严重裂解的之外）是不溶的。当温度提高时，甲基纤维素多半从水溶液中析出，或者是溶液发生胶凝现象。由不同条件制备的各种醚化度的甲基纤维素，在水中的溶解度并不一致。

因为它们的聚合度明显地不同。如果其醚化度相同，聚合度越低，则溶解度越高。它的许多用途便是基于这种生成凝胶的能力。甲基纤维素可作为水溶液的增稠剂、黏结剂、分散剂和湿润剂，而广泛地应用于建筑（47%）、分散性油漆（21%）、墙纸糊（14%）、化妆品与医药（5%）、洗涤剂（5%）、聚合工艺（5%）及其他（4%）方面。MC的制备首先是制备碱纤维素，然后再与氯代甲烷反应。

① 主反应



② 副反应 氯代甲烷水解成甲醇，并进一步反应生成甲醚。



③ 工艺参数

反应体系 气/固；

稠合气/固悬浮液；

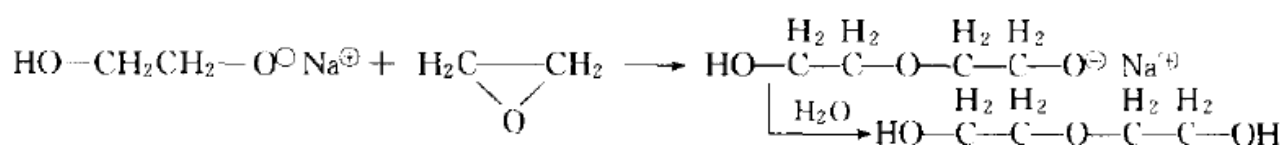
反应温度 70~120℃；

纯化方法 热水絮凝；

产量 40%~70%；

取代度 1.7~2.3

乙基纤维素（EC）是白色无定形的粉末，是一种热塑性、非水溶性、非离子型的纤维素烷基醚。它的化学稳定性很好，能够耐热、耐冷，耐强碱、弱碱和稀酸，电绝缘性和机械强度优良，其溶解性视醚化度和分子破坏情况而定。因为乙基纤维素具有在高温和低温下保持强度和柔韧等特性，所以乙基纤维素可以用来制作汽车、飞机的某些零件。用乙基纤维素加工而成的薄膜，既透明，又有弹性，同时还能绝缘，故多在电器、无线电设备中充当绝缘材料。它的表面吸着力强，能浸入材料内部，耐酸碱，不易燃烧，对光、热的反应不敏感。它的缺点是对水的稳定性差、光泽度不大



③ 工艺参数

反应体系 悬浮液；

反应温度 30~90℃；

纯化方法 中和作用（用溶剂/水混合物抽提）；

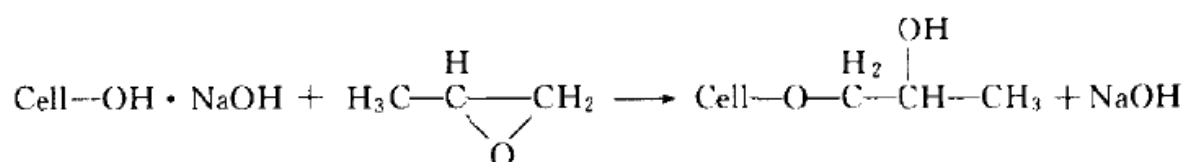
产量 40%~75%；

取代度 DS 0.8~1.8；

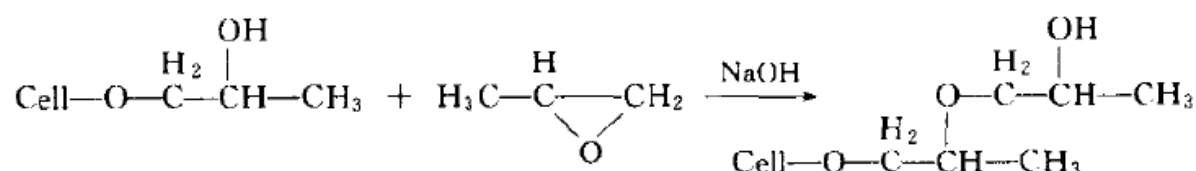
MS 1.8~3.5

羟丙基纤维素（HPC）是一种非离子型的纤维素醚，可溶于水和许多有机溶剂，具有表面活性，对水分散体系有增稠、稳定作用。由于侧链上存在甲基，因而羟丙基纤维素比羟乙基纤维素更为憎水。它只溶于冷水，水溶液加热到 40~45℃ 产生凝胶沉淀，冷却后恢复溶液状态。羟丙基纤维素具有两个羟乙基纤维素所不具备的特征：一是它的固态为热塑性，在 100℃ 时可以挤压或注模加工；二是它的浓溶液可形成具有正规取向的液晶。因此，羟丙基纤维素可用于注模器件、胶黏剂、医药、涂料、化妆品、食品和造纸等部门。羟丙基纤维素的制备原理与羟乙基纤维素极为相似，即用碱纤维素与环氧丙烷反应而成。

① 主反应



② 副反应



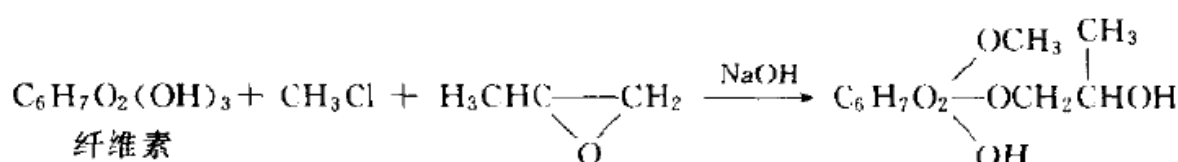
羟丙基甲基纤维素（HPMC）是一种重要的混合醚，属非离子型、水溶性聚合物，无臭，无味，无毒，可用在食品、医药、日用化工、涂料、聚合反应和建筑等方面，作为分散悬浮、增稠、乳

化、稳定和胶黏作用等。羟丙基甲基纤维素在有机溶剂中的溶解性较甲基纤维素、羟乙基纤维素和乙基羟乙基纤维素等优越，且在水溶液中的絮凝温度也较甲基纤维素高得多，因而在 20 世纪 60 年代后在某些工业方面逐步采用羧丙基甲基纤维素替代原来使用的纤维素醚来改进各种工业产品的质量，特别在合成树脂方面，在医药工业方面于各种剂型中作为成膜剂、增稠剂、阻滞剂、缓释剂、乳化剂和悬浮剂等，使各种剂型的药剂能更良好地分散均匀或坚韧不碎或有缓释作用，或乳化稳定不分层等。在涂料、建筑、食品、纺织、印刷和采油工业等已开始应用，并且其范围还在不断扩大。

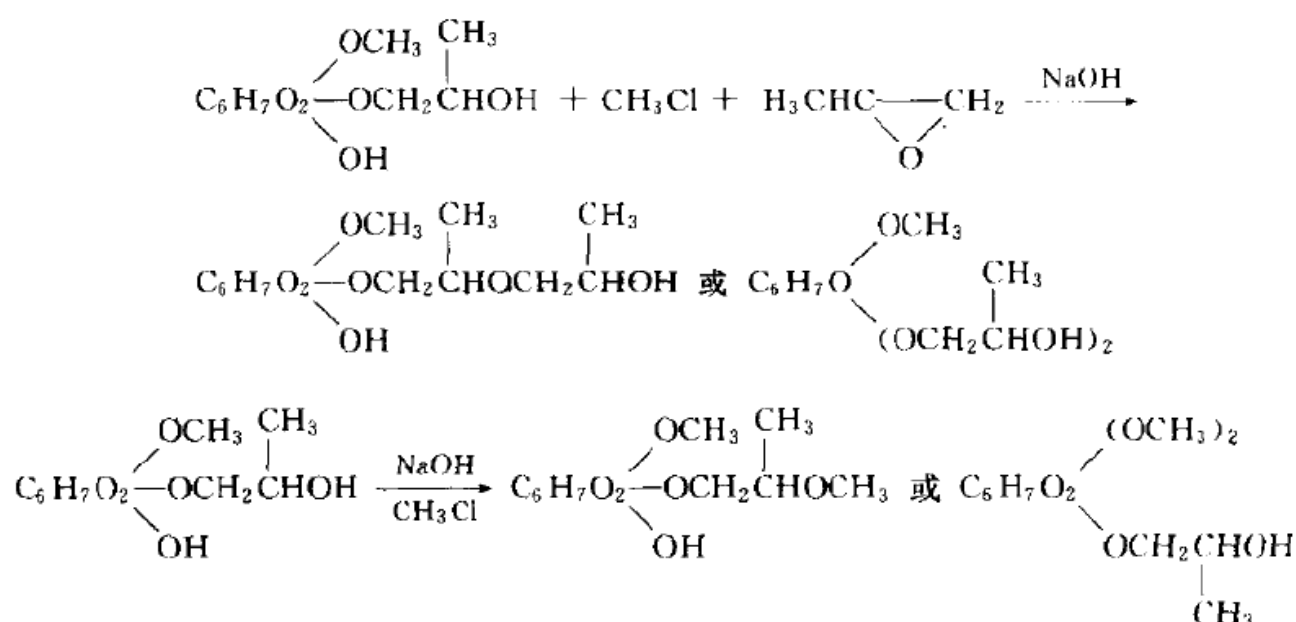
羟丙基甲基纤维素是属于非离子型纤维素混合醚中的一个品种，与重金属不起反应。根据羟丙基甲基纤维素中甲氧基含量和羟丙基含量的比例不同和黏度不同，就成为在性能上有差别的多品种，例如，高甲氧基含量和低羟丙基含量的品种性能就接近于羟丙基纤维素，而低甲氧基含量和高羟丙基含量的品种，则它的性能就接近于羟丙基纤维素。但在各品种中虽仅含有少量的羟丙基或少量的甲氧基，但在有机溶剂中的溶解性能或在水溶液中的絮凝温度就出现很大的差别。它在水的介质中不离子化。一般盐类如氯化物、溴化物、磷酸盐、硝酸盐等加入于它的水溶液中不会析出。但盐类的加入，对其水溶液的絮凝温度有些影响，当盐浓度增高时，则凝胶温度降低，当盐浓度在絮凝点以下时，有提高溶液黏度的倾向，因此加入一定量的盐类，在应用上可较为经济地达到增稠作用。其对酸和碱一般来说还是稳定的，在酸碱度 $\text{pH}=2\sim 12$ 范围内不受影响。它可耐一定量的淡酸，但浓酸有使黏度降低的影响。碱类对它也无影响，但能产生使溶液的黏度稍有提高，以后再缓慢下降的现象。

制备羟丙基甲基纤维素所用的醚化剂，在工业化生产中都采用环氧丙烷和氯甲烷，在催化剂碱的存在下与纤维素反应。由于碱有充分溶胀纤维素的作用，能使醚化剂快速渗入纤维素内部，来加快醚化反应而得到反应均一的产品。

① 主反应



② 主要副反应



4.3 木质素的结构及性能

木质素是针叶树类、阔叶树类和草类植物的基本化学组成之一，它是植物细胞中一类复杂的芳香聚合物，是纤维素的胶黏剂，以增加植物体的机械强度。木质素与纤维素和半纤维素是构成植物骨架的主要成分，就总量而言，地球上木质素的数量仅次于纤维素，估计每年全世界由植物生长可产生 1500 亿吨木质素。我国森林资源不是很丰富，但农作物秸秆每年有 5~6 亿吨。木质素在自然界存在的数量很大，而且总是与纤维素伴生。人类利用纤维素已有几千年的历史，而木质素真正开始研究是 1930 年以后的事，而且至今没有很好的利用。

日本的八浜义和曾对木质素定义为：木质素是在酸作用下难以水解的分子量较高的物质，主要存在于木质化植物的细胞中，强化植物组织。木质素在高等植物中广泛存在，一般可分为三种：阔叶树木质素、针叶树木质素和草本木质素。在木本植物中，木质素含量为 20%~35%，在草本植物中为 15%~25%。木质素是一个具

有芳香族特性、结构单体为苯丙烷型的、三度空间立体结构并含有多种活性官能团的高分子化合物。例如，松木木质素含碳量是65.3%，含氢量是5.4%，含甲氧基15.1%。杨木木质素含碳量为65.1%，含氢量为5.3%，含甲氧基17.2%。在植物体内，以天然状态下的木质素（叫做原本木质素）是白色的，而采取化学分析或机械分离出来的木质素几乎都是有色的，通常呈褐色、黄褐色等，或为粉状，或为球状体。

为了研究木质素，需要从植物原料中把它单独分离出来，由此得到的木质素叫做分离木质素或者称为木质素制剂（见表4-5）。对木质素的分类方法较多，但迄今为止还未能分离到一种完全代表原本木质素的分离木质素。常用分离木质素的方法有两类：一类是先将原料中的糖类物质溶解掉，留下的残渣叫做“不溶性木质素”；另一类是先将原料中的木质素溶解，然后设法使其沉淀，这样得到的木质素叫做“可溶性木质素”。

表 4-5 主要的分离木质素

分 离 方 法	名 称	特 征
将木质素以外的成分溶解除去，木质素作为不溶性成分	硫酸木质素	化学变化大
	盐酸木质素	发生化学变化
	氧化铜氨木质素	
	高碘酸木质素	
溶解木质素进行的分离，木质素作为可溶性成分	木质素磺酸	发生化学变化，使用无机试剂的分离方法，与制浆有关
	碱木质素	
	硫木质素	
	氯化木质素	
	乙醇木质素	发生化学变化，除二氧六环木质素外，试剂与木质素结合
	酚木质素	
	巯基乙酸木质素	
	乙酸木质素	
	有机胺木质素	胺与木质素结合
	Brauns 天然木质素	化学变化极少，用中性有机溶剂提取
	丙酮木质素	
	酶木质素	
	磨木木质素	

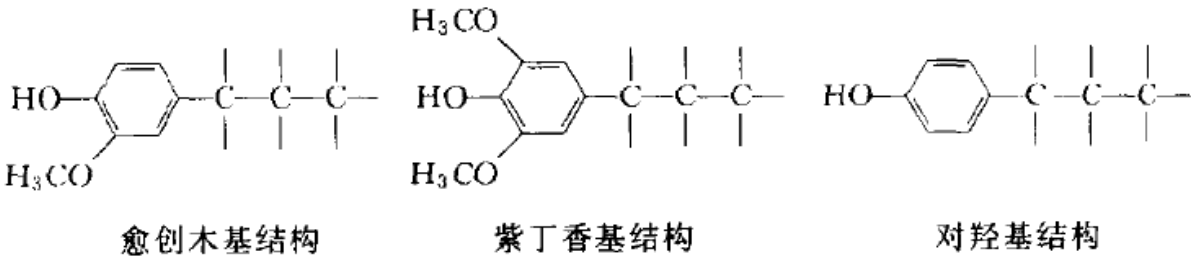
4.3.1 木质素的结构

木质素的结构单元是苯丙烷，同时确认了在苯环上具有甲氧基存在。木质素的元素组成随植物品种和分离方法的不同而不同，表 4-6 列出了 3 种磨木木质素的元素组成。

表 4-6 磨木木质素的 C₉ 单元

磨木木质素名称	C ₉ 单元	磨木木质素名称	C ₉ 单元
云杉	C ₉ H _{8.83} O _{2.37} (OCH ₃) _{0.96}	稻草	C ₉ H _{7.44} O _{3.38} (OCH ₃) _{1.03}
山毛榉	C ₉ H _{7.10} O _{2.41} (OCH ₃) _{1.36}	芦竹	C ₉ H _{7.81} O _{3.12} (OCH ₃) _{1.18}
桦木	C ₉ H _{9.03} O _{2.77} (OCH ₃) _{1.58}	蔗渣	C ₉ H _{7.34} O _{3.5} (OCH ₃) _{1.10}
麦秆	C ₉ H _{7.39} O _{3.0} (OCH ₃) _{1.07}	竹	C ₉ H _{7.33} O _{3.81} (OCH ₃) _{1.24}

作为本质素的主体结构，目前认为以苯丙烷为结构主体，共有三种基本结构（非缩合型结构），即愈创木基结构、紫丁香基结构和对羟基苯基结构：



从生物合成过程研究得知^[9]，木质素单体合成是经过苯丙酸途径进行的，上述基本结构单元首先都是由葡萄糖发生芳环化反应而形成苯丙酸，然后由苯丙酸合成上述 3 种木质素的基本结构。由苯丙氨酸（或酪氨酸）脱氨形成肉桂酸起始，经一系列羟基化、甲基化与还原反应，最终生成 3 种主要单体香豆醇、松柏醇、芥子醇，再由基本单体经过聚合而成。苯丙烷结构单元聚合成木质素大分子已证明为脱氢聚合。Takahama 与 Oniki 首先用松柏醇与来自蘑菇真菌的漆酶在有氧的条件下生产出人工合成木质素。以后又发现过氧化物酶也可有效地催化该聚合反应。但尚不能确定究竟是过氧化物酶还是漆酶在植物体中催化木质素单体的聚合，或者二者共同作用。针叶树木质素以愈创木基结构单元为主，紫丁香基结构单元和对羟基苯基结构单元极少或没有。而这些苯丙烷单元是通过醚键和

碳-碳键的方式连接成木质素大分子的。木质素中的醚键包括酚醚键、烷醚键、二芳醚键和二烷醚键，碳-碳键的连接类型主要有 β -5, β - β , 5-5, β -1, β -2 (或 6)。据测定，木质素中的苯丙烷单元有 2/3~3/4 是以某种形式的醚键与相邻的结构单元连接的。

木质素结构中有多种官能团，影响木质素反应性能的主要官能团有甲氧基、酚羟基和羰基等。其中木质素结构中的酚羟基是一个十分重要的结构参数，酚羟基的多少会直接影响到木质素的物理和化学性质。酚羟基的数量能反映出木质素的醚化和缩合程度，同时也能衡量木质素的溶解性能及反应能力。木质素的侧链结构直接关系到木质素的化学反应性。在木质素的侧链上，有对羟基安息香酸、香草酸、紫丁香酸、对羟基肉桂酸、阿魏酸等酯型结构存在。这些酯型结构存在于侧链的 α 位或 γ 位。在侧链 α 位除了酯型结构外，还有醚型连接，或作为联苯型结构的碳-碳联结。

从 20 世纪 60 年代起，在生物合成和化学降解两个方面大量研究工作的基础上，提出了多种针叶材木质素结构模型。目前已能较详细地描述针叶材木质素结构，但由于模型中的结构单元数量有限，对某些结构单元的比例和键的数量还不能很正确地反映。而阔叶和禾草类的木质素比针叶材更为复杂，有待进一步研究。因此木质素的确切的化学结构，至今还不是特别清楚，但基本结构及有哪些联结方式是清楚的。

4.3.2 木质素的性能

4.3.2.1 物理性质

木质素的物理性质，不但与植物的种类、构造、部位有关，而且也与分离提取方法有关。对于木质素的物理性质更多的是研究分离木质素的性质，主要包括分子量、分子形状、溶解性和热性质等，这些性质是与它的利用直接相关的。分离木质素的分子量分布因分离方法和条件而异，范围可从几百到几百万，具有多分散性。木质素溶液的主要特征是低黏度。一般而言，它的特性黏度仅为高聚物的 1/40，为合成线型高聚物的 1/4。原本木质素是不溶于任何溶剂的。分离木质素因发生了缩合或降解，许多物理性质改变了，

溶解度性质也随之有改变，从而有可溶性木质素和不溶性木质素之分，前者是无定形结构，后者则是原料纤维的形态结构。对大多数分离木质素而言，最好的溶剂是在乙酸中的乙酰溴和六氟丙醇。木质素是无定形的热塑性高聚物。在室温下稍显脆性，在溶液中不成膜，具有玻璃态转化性质，在玻璃化温度以下，木质素呈玻璃固态；在玻璃化温度以上，分子链发生运动，木质素软化变黏，并具有黏胶力。原本木质素是一种白色或接近无色的物质。由于分离、制备方法的不同，呈现出深浅不同的颜色。木质素的相对密度大约在 1.35~1.50 之间。相对密度因测定时用不同的液体或制备方法不同，得到的数值都有所差异。木质素没有光学活性，云杉铜铵木质素的折射率为 1.61，木质素的燃烧热值是比较高。

4.3.2.2 化学性质

木质素的分子结构中存在着芳香环、酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基、羧基、共轭双键等活性基团，可以进行氧化、还原、水解、醇解、酸解、光解、酰化、磺化、烷基化、卤化、硝化、缩聚或接枝共聚等许多化学反应。这些化学反应与制浆造纸、纤维素工业、木材改性都有极密切的关系。

(1) 显色反应

木质素的显色反应，对于木质素的鉴别、木质素的分类及分布、木质化过程的研究和木质素中特定的结构基团的定量都有密切关系。至今已提出了 150 种以上的显色反应，显色剂涉及到醇、酮、酚、芳胺、杂环化合物和一些无机化合物等多种化合物。显色试剂可分为链状化合物、酚类、芳香族胺类、杂环化合物及无机化合物等五类。显色反应与显色试剂的化学结构有一定的关系。某些醇类、酮类在少量酸存在下与木质素反应而显色。木质素与酚类及芳胺类发生多种显色反应。木质素与酚类反应显绿—蓝—紫色系的颜色，如果羟基的对位被取代，则显色反应减弱。木质素与芳香族作用时若氨基的对位存在硝基或氨基时，显色增强。木质素与呋喃、吡咯、吡啶类等杂环化合物在酸性条件下显色，与呋喃类显绿色色系，与吡咯类显红色色系，呋喃中的氧被硫取代成噻吩类则不

显色，用吡啶类则显红色色系。木质素与无机化合物的显色反应也有多种，其中最重要的是 Maule 显色反应和 Cross-Bevan 显色反应。

(2) 氧化反应

木质素的结构中有许多部位可遭受氧化分解，且分解产物十分复杂。氧化反应对于木质素的结构研究曾起过很大的作用。

木质素的碱性硝基苯氧化可生成大量的香草醛，由此而确立了木质素的芳香族特性。后来又从针叶树木质素的碱性硝基苯氧化产物中发现了微量的紫丁香醛和对羟基苯甲醛，由此可知木质素在芳香环结构上的不同，从而确定了木质素的三种基本结构。木质素也能被高锰酸钾氧化生成一系列的芳香酸。当在碱液中以金属氧化物为催化剂氧化木质素时得到的产物更复杂，除了上述碱性硝基苯氧化的产物外，还有多种二聚的酮和酸。对木质素各种氧化条件下的产物进行分离和鉴定，即可根据这些产物的结构来推测木质素的结构。

一般情况下， O_2 不能直接氧化木质素结构，但在碱性条件下木质素的酚型结构的酚羟基解离，可以给出电子而使 O_2 生成游离基，从而可与木质素发生游离基反应，生成醌型结构或将苯环打开形成黏糠酸。

臭氧具有很强的反应性，能与酚型和非酚型结构的木质素发生亲电取代反应。在碱性介质中， H_2O_2 既不能氧化酚型木质素结构，也不能氧化非酚型木质素结构，但能氧化侧链的羰基结构或醌型结构，从而破坏木质素中的发色基团，实现漂白的目的。除此之外，还有许多电化学氧化木质素的研究报道。

(3) 还原反应

研究木质素的还原反应有两个目的：一是通过对还原产物进行分离和鉴定，可推断木质素的结构；二是通过控制还原条件，生产苯酚或环己丙烷等有价值的化工产品。木质素的催化氢化反应也有许多分解产物，常用的催化剂是氧化铜铬和雷尼镍 (Raney nickel)。Coscia 把桦木和栎木的磨木木质素在氧化铜铬的催化下进行氢化，

以及 Pepper 等把颤杨材木质素在雷尼镍催化下进行氢化, 酚类的得率达到 55.2%。木质素在液氨中用金属钠还原可分解出 17% 的低分子化合物和一些二聚物。

(4) 降解反应

木质素在热水中回流也能发生部分水解, 并从这些水解产物中鉴定出多种二聚物和一些三聚物及四聚物。在造纸制浆的过程木质素的水解是一个重要的反应, 通过各种方式的碱性水解, 使木质素结构单元间的联结断裂并使之溶解出来, 从而可以与纤维素实现分离。用乙醇-盐酸加热回流木质素, 从水解产物中分离出了 10% 的苯丙烷型化合物和紫丁香基衍生物, 这对确证木质素结构中存在苯丙烷型单元是一个很有说服力的反应。

木质素对光不是很稳定的。当用波长小于 385 nm 的光线照射时, 木质素的颜色会变深; 若波长大于 480 nm, 则木质素的颜色变浅; 而光线的波长在 385~480 nm 之间时开始颜色变浅, 继而变深。随着时间长短, 木材颜色变深, 其原因主要就是木质素造成的。木质素在空气中的光解是一个游离基反应, 先是生成苯氧游离基, 接着产生过氧游离基, 第三步是生成氢过氧化物及木质素游离基, 而氢过氧化物可能是木质素氧化分解产生的。木质素在光照下不但会发生降解, 也有可能发生聚合而形成新的高分子化合物。

另外, 木质素可在生物酶的作用下降解。

(5) 磺化反应

木质素的磺化反应, 在制浆中有着非常重要的意义, 主要由于亚硫酸盐溶液与木粉中的原本木质素发生了磺化反应, 引进磺酸基, 增加其亲水性。这种木质素磺酸盐在酸性蒸煮液中进一步发生水解反应, 使与木质素结合着的半纤维素发生解聚, 从而使木质素磺酸盐溶出, 可实现木质素、半纤维素与纤维素的分离。亚硫酸盐蒸煮又可分为中性亚硫酸盐蒸煮和酸性亚硫酸盐蒸煮。

酚型木质素结构单元无论在酸性、中性还是在碱性介质中都可以转变为亚甲基醌结构, 不过在酸性介质中的亚甲基醌结构很快能在 α -C 上形成碳正离子, 这样就更便于酸性亚硫酸盐蒸煮时的磺化

作用。在中性亚硫酸盐蒸煮条件下，亚甲基醌结构的磺化不存在环氧化反应和环硫化反应，而是中性的 SO_3^{2-} 离子对 α -C 具有强的亲核性，导致 β -芳基醚的磺化反应而使 β -芳基醚键断裂。酚型 α -芳基醚和烷基醚结构如苯基香豆满酮和松脂醇结构在中性亚硫酸盐蒸煮时发生磺化反应。对于非酚型木质素结构单元，在碱性条件下 α -芳基醚是稳定的，而 β -芳基醚键的断裂是通过环氧化作用完成的；在中性条件下 α -芳基醚键和 β -芳基醚键都是稳定的，没有起反应；在酸性条件下则在 α -C 上仍能形成碳正离子，有利于磺化反应的进行。

在酸性条件下，酚型和非酚型的木质素结构单元都能发生有利于 α -C 上的磺化反应，有时也可能在 γ -C 上进行，但很少在 β -C 上发生。在酸性亚硫酸盐蒸煮时，酚型和非酚型木质素结构单元 α -C 离子上的 $-\text{OR}$ 基团，很快就会被脱除而形成碳正离子，于是亲核试剂 HSO_3^- 离子就进行攻击而发生磺化反应，如不能及时发生磺化反应，碳正离子就会很快发生缩合反应。必须指出，这种酸性的 HSO_3^- 离子的亲核性不如中性的 SO_3^{2-} 离子的亲核性强，所以 β -芳基醚键没有发生断裂。

(6) 缩合反应

缩合反应是木质素的重要化学性质之一，也是研究其应用的一条重要途径。

① 木质素在碱法制浆过程中的缩合反应 木质素在碱法制浆的蒸煮过程中发生分解反应，产生一些结构单元。这些结构单元中的酚型结构在碱的催化下可能会发生缩合反应。这种缩合反应大体有两种类型。

a. C_α -Ar 的缩合 一般以亚甲基醌结构也就是共轭羰基结构作为烯酮，各种碳负离子作为亲核试剂进行加成反应。在此反应过程中，也包括缩合产物的重排过程。

b. C_β - C_γ 的缩合 由松柏醇开始，通过亚甲基的结构可进行 C_β - C_γ 缩合反应。

② 亚硫酸盐法制浆过程中的缩合反应 酸性亚硫酸盐法蒸煮

制浆过程中，在磺化反应进行的同时，也会在发生磺化反应的部位发生各种 C_6 -Ar 缩合反应，在中性亚硫酸盐法蒸煮制浆过程中则不会有这种缩合反应。

C_6 -Ar 缩合反应的结果：一是抑制了磺化反应，使木质素结构中的磺酸基较少增加，也就降低了磺化木质素的可溶性；另一方面是使木质素的分子量增大，更是造成木质素溶出的困难。因此这是对制浆有害的反应，要设法避免。

③ 木质素的酚型结构单元与甲醛的缩合反应 除了在制浆过程中发生的缩合反应外，木质素与甲醛在碱性催化下也能进行缩合反应。这个反应发生在木质素的愈创木酚环的 C_5 位，一部分甲醛与羰基邻接的活性氢反应。除了碱能催化这个缩合反应外，酸也能催化这个缩合反应，但甲醛的结合发生在环的 C_6 位。木质素与甲醛的缩合，是木质素应用的一个重要反应。

④ 木质素与酚类的酸性催化缩合反应 在木质素与甲醛的反应中，木质素是作为酚类来使用的。若用酸作催化剂，木质素又可作为醛类与酚类发生缩合反应，此反应是在原本木质素侧链 α 位上发生的碳-碳连接。这一缩合反应，也是开发木质素的实际应用的基础。

⑤ 木质素与异氰酸酯类的缩合反应 木质素结构中的醇羟基可与异氰酸酯类进行缩合反应，生成木质素聚氨酯。这也为木质素的实际应用提供了一条途径。

(7) 接枝共聚反应

木质素的酚羟基能与环氧烷烃或氯乙醇反应，产物具有较高的粘接强度和优良的耐水煮沸性能。木质素与烯类单体在催化剂作用下发生的接枝共聚反应也是木质素的重要的化学性质之一。已经研究了木质素或木质素磺酸盐与丙烯酰胺、丙烯酸、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈的接枝共聚反应，但后者的研究很少。

另外，由于木质素上的官能团较多，因此还可在不同官能团位置发生酰化、烷基化、卤化和硝化等。

4.4 纤维素类胶黏剂的制备及其应用

4.4.1 纤维素衍生物胶黏剂的制备及应用

牙膏是口腔卫生保健的日用品，是人类文明生活必需品。牙膏的基本功能是去垢洁齿，以达到口腔卫生，促进人类延年益寿的目的，在牙膏中添加某些特殊添加剂或药剂，以防止某些口腔及牙科的常见病与多见病，达到口腔卫生保健与护理的目的^[10]。

牙膏是由膏基、容器和外包装组成，但使用牙膏主要是使用膏基，故一般牙膏是指膏基。膏基是一个复杂的混合物，它是由润湿赋形剂、胶黏剂、摩擦剂、洗涤发泡剂、香味剂与甜味剂、功能性添加剂与其他助剂及净水组成。牙膏中的固相粉末颗粒在液体中沉降分离的速度与液体的黏度成反比，也与液体的流变性和稳定性有关，为使粉末稳定地分散在液体中，要靠胶黏剂来改变液体的流变性，这样才能使牙膏的膏基达到稳定状态。牙膏常用的胶黏剂有如下三类：一类是纤维素醚类，如羧甲基纤维素钠（SCMC）、羧乙基纤维素（HEC）等；二类是天然胶，如黄胶、海藻胶、鹿角菜胶等；三类是无机胶，如二氧化硅凝胶、胶性硅酸铝镁和改性膨润土等。其中，一般厂家最常用的胶黏剂是羧甲基纤维素钠、羟乙基纤维素或它们的复配物。羧甲基纤维素钠（SCMC）在牙膏中既是润湿赋形剂又是胶黏剂，即它既起保护膏基水分，能保持膏基的流变性和触变性，便于机械加工，能保持膏基的流动性以便于使用，它还有保持膏基稳定性的效应，同时起使固相粉末与液体均质乳化，使其成为稳定的悬浮液。胶黏剂分散在液体以后形成一种具有一定黏度和稠度的液体，这种胶黏稠液是非牛顿流体，从对牙膏的物理性能的要求看，胶黏剂在牙膏中的作用是：使牙膏有适当的黏度与稠度（即膏基的成条与骨架）；牙膏自管口挤出有良好的流动性（即挤出的成形触变性）；膏体不腻嘴，刷牙时分散迅速，漱洗容易（胶体的扩散性）；牙膏贮存期间需膏基稳定，不能分离出水（即胶体的稳定性）；同时要求膏基细腻光泽，磨料分散均匀，不黏结变粗，具有很好的胶体感观性。

(1) 普通类型牙膏

① 碳酸钙型（方解石粉）牙膏（配方见表 4-7）

表 4-7 碳酸钙型（方解石粉）牙膏配方

名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%	名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%
碳酸钙（方 解石粉）	48.00~52.00	48.00~52.00	月桂醇硫 酸钠	2.00~3.00	2.00~3.00
羧甲基纤 维素钠	1.00~1.60	1.00~1.60	糖精	0.25~0.35	0.25~0.35
甘油	12.00~15.00	5.00~8.00	水玻璃或 硝酸钾	0.05~0.30	0.05~0.30
山梨醇 (70%)		10.00~15.00	磷酸氢钙	0.30~0.50	0.30~0.50
香精	1.00~1.50	1.00~1.50	净水	余量	余量

② 磷酸氢钙型牙膏（配方见表 4-8）

表 4-8 磷酸氢钙型牙膏配方

名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%	名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%
磷酸氢钙	45.00~50.00	45.00~50.00	焦磷酸钠	0.50~1.00	0.50~1.00
羧甲基纤 维素钠	0.70~0.95	0.50~0.70	香精	1.00~1.30	0.90~1.10
硅酸铝镁		0.40~0.80	月桂醇硫 酸钠	2.00~2.80	2.00~2.80
甘油	20.00~27.00	10.00~12.00	糖精	0.20~0.30	0.20~0.30
山梨醇 (70%)		13.00~15.00	净水	余量	余量

③ 氢氧化铝型牙膏（配方见表 4-9）

表 4-9 氢氧化铝型牙膏配方

名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%	名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%
氢氧化铝	50.00	47.00	月桂醇硫 酸钠	1.50	2.50
羧甲基纤 维素钠	1.10	1.20	糖精	0.30	0.30
甘油		15.00	磷酸二氢钠	0.20~0.50	
山梨醇 (70%)	27.00	5.00	磷酸氢钙		0.50~1.00
香精	1.00	1.00	其他添加剂	1.80	3.60

④ 透明型牙膏（配方见表 4-10）

表 4-10 透明型牙膏配方

名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%	名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%
羧甲基纤 维素钠	0.40~0.70	0.40~0.70	月桂醇硫 酸钠	1.00~2.00	1.00~1.80
甘油	55.00~63.00		糖精	0.10~0.20	0.10~0.15
山梨醇 (70%)		65.00~75.00	磷酸二氢钠	0.20~0.50	
香精	1.00~1.20	0.80~1.00	其他添加剂	1.00~4.00	1.00~2.00
			净水	余量	余量

(2) 药物型牙膏

药物牙膏基本组成与普通牙膏无明显区别，但加入药物必须与其他组分有良好的配伍性，以确保膏体的稳定及牙膏的治疗效果。

① 防龋型牙膏（配方见表 4-11）

表 4-11 防龋型牙膏配方

名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%	名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%
单氟磷酸钠	0.76~0.80		月桂醇硫 酸钠	2.00~2.50	2.00~2.50
氯化钠		0.22~0.24	焦磷酸钠	0.50~0.80	
磷酸氢钙	42.00~44.00		磷酸二氢钠		0.20~0.40
氢氧化铝	3.00~5.00	47.00~50.00	糖精	0.20~0.30	0.20~0.30
甘油	24.00~27.00	15.00~20.00	香精	1.00~1.20	1.00~1.30
羧甲基纤 维素钠	0.60~0.80	1.00~1.50	水	余量	余量

② 脱敏镇痛型牙膏（配方见表 4-12）

表 4-12 脱敏镇痛型牙膏配方

名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%	名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%
氯化锶	10.00	0.30	十二烷醇	1.70	2.50
丹皮酚		0.05	硫酸钠		
硅藻	23.00		香精	1.10	1.20
甘油	24.00	18.00	糖精	0.25	0.30
羧甲基纤 维素	1.80	1.30	稳定缓蚀剂	适量	适量
			水	余量	余量

③ 防牙结石牙膏（配方见表 4-13）

表 4-13 防牙结石牙膏配方

名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%	名 称	配方 1 质量 分数/%	配方 2 质量 分数/%
柠檬酸锌	0.30~1.50	0.30~1.50	十二烷醇	2.00~2.50	2.00~2.50
氟化钠	0.10~0.50		硫酸钠		
聚磷酸盐		1.00~2.00	香精	1.00~1.30	1.00~1.30
氢氧化铝	40.00~50.00	40.00~50.00	糖精	0.20~0.30	0.20~0.30
甘油	15.00~20.00	15.00~20.00	其他助剂	3.00~4.50	3.00~4.50
羧甲基纤 维素钠	1.00~1.50	1.00~1.50	水	余量	余量

④ 消炎止血牙膏具有消炎作用，可促进牙周组织新陈代谢和再生，并有局部麻醉作用，配方见表 4-14。

表 4-14 消炎止血牙膏配方

名 称	配方 1 质量分数/%	名 称	配方 2 质量分数/%
草珊瑚浸膏	0.05	冰片	0.05
止血环酸	0.05	丁香油	0.05
叶绿素铜钠盐	0.05	百里香酚	0.016
碳酸钙	50.00	尿素	3.00
甘油	15.00	氢氧化铝	50.00
羧甲基纤维素钠	1.40	甘油	15.00
十二烷醇硫酸钠	2.50	羧甲基纤维素钠	1.50
香精	1.20	十二烷醇硫酸钠	1.50
其他辅助剂	1.00	香精	1.15
水	余量	其他辅助剂	3.5
		水	余量

名 称	配方 3 质量分数/%	名 称	配方 3 质量分数/%
白垩	20~27	高岭土	5~12
甘油	12~20	香精油	1~3
胶态二氧化硅	1~3	羧甲基纤维素	0.5~2
菖蒲油状萃取物	0.3~0.8	薰衣草生物浓缩液	0.5
柠檬酸	0.05~0.50	三聚甲醛	0.05~0.20
香料	0.5~1.5	水	余量

(3) 复方牙膏

牙膏复方新技术应用主要是提高牙膏功能，并克服单一配方存在着这样或那样的缺点或副作用，使牙膏在洁齿与养生保健方面起更好效应。

① 磷酸含氟牙膏（高档牙膏）（配方见表 4-15）

表 4-15 磷酸含氟牙膏（高档牙膏）配方

名 称	配方质量分数/%	名 称	配方质量分数/%
磷酸氢钙	37.00~40.00	无水磷钙	7.00~10.00
单氟磷酸钠	0.76~0.80	氟化钠	0.08~0.12
甘油	15.00~17.00	山梨醇(70%)	5.00~10.00
羧甲基纤维素钠	0.80~1.00	硅酸铝镁	0.30~0.50
焦磷酸钠	0.50~0.80	二氧化钛	0.30~0.50
香精	0.80~1.20	糖精	0.20~0.30
十二烷醇硫酸钠	2.00~2.50	水	余量

② 复方脱敏牙膏（配方见表 4-16）

表 4-16 复方脱敏牙膏配方

名 称	配方质量分数/%	名 称	配方质量分数/%
氢氧化铝	44.00~46.00	二氧化硅	4.00~6.00
氯化锶	0.30	牡丹粉	0.10
丙二醇	8.00~12.00	山梨醇(70%)	8.00~12.00
羧甲基纤维素钠	1.00	汉生胶	0.30
十二烷醇硫酸钠	2.00~2.40	磷酸二氢钠	0.10~0.30
糖精	0.30	香精	0.80~1.20
乙醇	1.00	水	余量

③ 消炎止血复方中草药牙膏（配方见表 4-17）

表 4-17 消炎止血复方中草药牙膏配方

名 称	配方质量分数/%	名 称	配方质量分数/%
方解石粉	56.00~60.00	二氧化硅	3.00~7.00
草珊瑚浸膏	0.05	细辛	0.15
甘油	10.00	山梨醇(70%)	10.00
羧甲基纤维素钠	1.00~1.20	硅酸铝镁	0.30
十二烷醇硫酸钠	2.00~2.40	硝酸钾	0.20
磷酸氢钙	0.50	叶绿素铜钠盐	适量
水	余量		

④ 复方物制剂养生保健牙膏（配方见表 4-18）

表 4-18 复方物制剂养生保健牙膏配方

名 称	配方质量分数/%	名 称	配方质量分数/%
磷酸氢钙	37.00~40.00	无水磷钙	7.00~10.00
SOD	0.0030~0.0090	水解动物蛋白	0.30~0.50
甘油	15.00~17.00	山梨醇（70%）	5.00~10.00
羧甲基纤维素钠	0.80~1.00	羟乙基纤维素	0.20~0.40
十二醇硫酸钠	2.00~2.50	焦磷酸钠	0.50~0.80
二氧化钛	0.30~0.50	糖精	0.20~0.30
香精	0.80~1.20	水	余量

印刷行业在平版印刷和制版过程中，版面保护是保证印刷质量、数量的关键。长期以来，平版印刷行业较多采用国外进口的阿拉伯树胶。阿拉伯树胶存在着夏季易酸化坏版等缺点，已不适应印刷制版技术的自动化程度要求越来越高的需要。AD-1 型平印胶为代替阿拉伯树胶较好的产品，在印刷厂应用取得良好的效果。AD-1 平印胶所用原料为羧甲基纤维素、表面活性剂、pH 高速剂、防腐剂等。制备工艺流程为在带有夹套的搪瓷反应釜中加入工业软水，开动搅拌器，加入已浸泡好的羧甲基纤维素、表面活性剂、防腐剂等，让其反应 2 h，加入 pH 值调整剂，使 pH 值在 5.5，然后冷却至室温，放料、包装。潘翔^[11]对 AD-1 型平印胶的性能与阿拉伯树胶及德国代用品比较，得出 AD-1 性能可代替阿拉伯树胶，并对影响平印胶的重要因素（原材料配方选择、浸泡时间、温度、搅拌速度、胶化时间）根据平版印刷的特点，进行了许多验证试验，并做出了最佳的解决方法。

涂布加工纸已发展成为造纸工业中的一个重要分支，纸张涂布加工是纸张精整加工中的重要环节，主要是为改善纸张的表面性能，以提高适应性；提高纸张的强度及耐水、耐油性能，给纸张以保护，赋予纸张以照相显影、记录摹写、防锈防蚀、抗静电导电和装饰性能。为了纸张能有适宜的印刷、书写，并有合适的光泽、色彩、耐水性及一定强度，因此，对纸张进行涂布加工是非常必要

的。涂布纸有颜料涂布纸、树脂涂布纸、特种涂布纸等，其中占主流的是用于印刷颜料涂布纸，如铜版纸、普通涂布印刷纸等。它是由颜料、胶黏剂、助剂配伍后制得的涂料，经涂布装置涂于纸张表面制得的加工纸。由于羧甲基纤维素钠（SCMC）无毒、无味、无嗅，具有良好的保水性、黏结性、分散性、悬浮性，并能降低涂料黏度，改善涂料流动性等功能。因此涂布所用的胶黏剂以羧甲基纤维素钠为主，它要求具有良好的分散性、速溶、高纯度、低黏度。SCMC 在纸张涂布中的作用主要如下^[12]。

① 辅助胶黏剂 它作为辅助胶黏剂具有如下优点：流动性好，可调制成高浓度的涂料，粘接力强，耐水耐油性高，可提高纸张的干、湿强度，降低纸的变形性；具有热可塑性，可改善纸的外观，提高超级压光的效果，获得高光泽度，使纸具有柔软性，可提高适应性，降低卷曲等。用 SCMC 和聚乙烯亚胺 3：1 的混合物和聚乙烯醇处理过的纸张，可显著提高纸张的耐折度。

② 分散剂 它作为分散剂的作用是保证涂料中的颜料不发生絮凝和沉降现象，并使涂料的黏度保持尽可能低，具有良好的流动性和涂布适应性，提高胶黏剂与颜料的混合性，以达到提高涂布纸表面强度和印刷适应性效果。特别是对高浓度纸张涂布制备，如果颜料涂料液没有很好的分散性，所涂布出来纸张在荧光灯下出现不均匀的亮点。

③ 润滑剂 它作为润滑剂，改善涂料的流变性和润滑性，赋予纸张涂层以平滑和光泽，增加可塑性，防止龟裂；还可以在切纸和印刷时防止掉粉。

④ 不霉变 某些天然胶剂（如淀粉及其衍生物）易降解和霉变，常使纸张涂料黏度和 pH 值以及色泽发生变化，并产生异味，用 SCMC 代替这些天然胶黏剂，可以防止上述情况发生。

随着刀片式或光标式涂布机的使用，为提高车速和节能，常需使用高含固量涂料，关于用量和配方，因厂家使用涂布机类型、涂布用原纸及其涂布要求不同而有所不同，表 4-19 提供几种涂布配方供参考。

表 4-19 几种涂布配方示例

项 目		白卡纸	牛皮箱纸	再生纸板
原纸板白度		75~80	20~40	55~78
涂布设备		刮刀(棒)/刮刀	棒/气刀(刮刀)	棒/刮刀
涂布量/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$		10~12/10	棒 8 搅、刮刀 12~16、气刀 8~10	棒 7~8/气刀 12~ 14(刮刀 8~10)
预涂层	颜料/%	100 碳酸钙(细)	100 碳酸钙(细)	80~100 碳酸钙 0~20 煅烧瓷土
	胶黏剂/%	13~15 胶乳 1~2SCMC	16~18 胶乳(PVA) 1~2SCMC	12~14 胶乳(PVA) 1~3SCMC
中涂层	颜料/%		60~70 片状瓷土 20~30 碳酸钙 0~25 二氧化钛 0~20 煅烧瓷土	60 2 号瓷土 30 碳酸钙 10 二氧化钛/ 煅烧瓷土
	胶黏剂/%		17~18 胶乳(PVA) 1~2SCMC	17~18 胶乳(PVA) 1~3SCMC
表面涂层	颜料/%	60~70 碳酸钙(细) 20~30 细瓷土 0~10 塑胶颜料	60~80 1 号瓷土 20~30 碳酸钙 0~3 煅烧瓷土/ 二氧化钛	70~100 碳酸钙 0~30 1 号瓷土(细)
	胶黏剂/%	14~16 胶乳(PVA) 1~2SCMC	16~18 胶乳(PVA) 1~3SCMC	12~14 胶乳(PVA) 1~3SCMC

涂布胶黏剂的种类很多,但目前国内外均以性能优越的合成胶乳为主,尤其是羧基丁苯胶乳,使用最为普遍。由于胶黏剂除了起粘接作用之外,同时还应具有左右涂料的流动性、保水性、涂布纸的光泽、油墨的吸收性等重要功能,因此在涂料配方中除以合成胶乳作为粘接剂的主体之外,还必须添加其他辅助胶黏剂,以满足不同的功能要求。目前国内外涂布中常用的辅助胶黏剂有:CMC(羧甲基纤维素)、淀粉、酪素与大豆蛋白、丙烯酸共聚物、PVA(聚乙烯醇)等,其中由于来源、供应方面的原因,酪素蛋白类胶黏剂已甚少使用,而代之以淀粉、CMC为主,也有的使用PVA或丙烯酸类共聚物作为涂料的增稠、保水剂。周锐^[13]对这四种辅助胶黏剂对涂料的流变性及涂布纸相关特性的影响进行分析对比,作为涂布配方的设计依据。研究结果表明如下。

① 在四种辅助胶黏剂中，CMC 具有最佳的涂料保水性能，其次为淀粉，而 PVA 的保水性则较差，在低含固量的涂料中，使用 PVA 作辅助胶黏剂，一般应另外再添加保水剂。

② 使用 CMC 和丙烯酸共聚物作辅助胶黏剂的涂料具有良好的流变性能，涂料呈假塑性流体，非常适宜于高速涂布机涂布。而 PVA 的流动性能较差，一般不宜用作刮刀涂布。

③ CMC 比较容易溶解，甚至可直接以粉末状在高速搅拌下加入到涂料分散液中。与其他辅助胶黏剂相比，含有 CMC 的涂料涂布后纸面有更高的印刷光泽度，耗油墨量较少，但涂层致密，孔隙度低（这主要是由于 CMC 在干燥时体积收缩造成的）。

④ 淀粉价格低廉，也具有良好的涂布保水性。在一定程度上使用淀粉能改善涂布纸挺度、印刷光泽度，但添加淀粉亦会造成涂料流变学特性变坏，所以用量不能太高。淀粉是一种高亲水性的物质，胶印时，涂布纸油墨亲和性较差，湿拉毛强度也比较低，使用时应注意选择适宜的抗水剂。另外使用淀粉时必须添加防腐剂，因此造成纸厂污水中耗氧指数高。

⑤ PVA 具有良好的成膜性能，其粘接力非常强，干拉毛强度很高，能降低涂料中胶乳的用量。但使用 PVA 涂布纸的湿拉毛强度较低，因而必须添加其他助剂加以改善。

⑥ 从试验中注意到，使用丙烯酸共聚物不仅对涂料的分散、流动、保水性能维持良好的平衡，而且能提高涂布纸的光泽度和油墨吸收性，只是涂布纸的干、湿拉毛强度较低，一般较少单独使用。

在烟草行业中国内香烟过滤嘴胶黏剂有聚乙酸乙烯乳胶、水玻璃和羧甲基纤维素钠盐等品种，效果最佳的是羧甲基纤维素水溶液^[14]。一般将 100~110 份水加热到 50℃ 以上，再将 9~10 份羧甲基纤维素钠盐分多批加入热水，不断搅拌直到羧甲基纤维素全溶为止。因此全国已广泛使用 CMC 在制造香烟的再生烟叶中作为胶黏剂和成膜物，与烟叶梗、烟叶末等混合，经压制后制备成薄片丝。CMC 的使用方法有干加法和湿加法两种。目前国内生产大部

分采用干加法。随着技术发展，设备更新，有朝着湿加法的趋势发展。中国烟草中心 1993 年制定的烟草用 CMC 标准见表 4-20。

表 4-20 中国烟草中心 1993 年制定的烟草用 CMC 标准

项 目	指 标	说 明
DS	≥ 0.6	1. 产品外观：白色或微黄色
黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	≥ 500	粉末
水分/%	≤ 8	2. 水分指已装时的含水量
pH 值	中性偏酸	3. 粒度 80 目，(其剩余物为
NaCl 含量/%	≤ 3	10%应通过 60 目)

烟草薄片的基本材料有：①烟叶、烟梗粉末；②羧甲基纤维素；③保润材料（甘油、糖）；④薄片胶；⑤酸性介质（磷酸等）。

根据 CMC 的性质，通常在中性及碱性条件下使用。在酸性较大的环境应用时，因钠离子的脱落，会逐渐降低 CMC 的黏度与使用功能。一般在制造薄片的过程中，厂家需要 CMC 有以下特点：①pH 值 6.5~7.0；②细度细，无颗粒，细度 80 目以上；③黏度范围（据不同厂家而定）；④溶解速度快，3~5 min 快速溶解。

由于烟草配方中有大量酸性介质，且薄片的形成时间只有 5~7 min，所以普通 CMC 制造薄片的效果不好，薄片的碎片较多，抗拉及抗撕裂能力差，而且 CMC 的用量变化较大。为了提高薄片的物理性能抗张力、韧性，降低破碎率，应该使用烟草专用 CMC。烟草专用 CMC 是在普通 CMC 的生产反应过程中，加入交联剂进行反应，使纤维素无水葡萄糖基上的三个羟基进行桥式反应，使“醚键”、“氢键”与分子间的内酯相连接，形成耐酸性的网状结构，以提高产品取代的均匀性，成为一种复合型 CMC。在烟草薄片的制造过程中，提高烟草薄片的抗拉、抗撕裂能力，增强烟草薄片的抗水性、保润性，使制出的薄片接近天然烟叶的光泽，同时也降低了 CMC 的使用量，大部分厂家的 CMC 消耗在 4%~8%之间。烟草业用 CMC 的型号及理化指标见表 4-21。

另外羧甲基纤维素还可用于其他工业。

(1) 纸箱纸盒胶黏剂

表 4-21 烟草业用 CMC 的型号及理化指标

项 目	指 标			
	I	II	III	IV
外观	白色或浅黄粉末			
DS	≥ 0.7		≥ 0.75	
黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	200~400	400~600	600~800	≥ 800
水分/%	≤ 8			
pH 值	中性偏酸			
NaCl 含量/%	≤ 3			
平均消耗量/%	9~11	7~9	5~7	3~5

我国制造瓦楞纸箱、纸盒都采用水玻璃、淀粉或阿拉伯胶作胶黏剂。水玻璃含碱量大，容易返潮，严重时引起纸箱冒白霜（泛碱）甚至腐蚀纸箱、纸盒，羧甲基纤维素作为胶黏剂，完全避免了上述弊病，而且只需边加水边搅拌即可配制成具有良好流变性的糊状液，适合连续生产的随机涂膜。

配方（份）^[15]

PVA	工业品	3.5	尿素	工业品	0.01
CMC	工业品	2	水		100
甲醛	工业品	0.03			

先将 CMC 放于水中浸泡 24h，其中每千克 CMC 需加 4kg 水。再将水加入反应釜中，注入浸泡液，搅拌均匀后，加入 PVA，同时开始升温。当温度达到 90~93℃ 时，加入甲醛，应采取滴加方法，并停止加热。搅拌 30 min 后，加入尿素，测其 pH 值，并中和至 pH=7~8。搅拌均匀，即可。此配方经过试验室和工厂大量实践应用，充分证明了该胶黏剂具有成本低、粘接性好、快干等众多优点，能够取代现行聚乙烯醇缩醛胶，在各纸袋和纸箱厂广泛使用。

(2) 布鞋胶黏剂^[16]

将约 95.3 份水加温到 95℃，在搅拌下很慢加聚乙烯醇（PVA）2.8 份，待完全溶解后降温到 80℃ 左右，保温加入羧甲基纤维素 1.8 份使其全部溶解，降温到 35~40℃，加入少许甲醛搅

拌均匀，室温出料即可。用此胶黏剂生产的布鞋外观挺拔，弹性好。

(3) 鱼粉饲料胶黏剂

据日本特许公报报道，羧甲基纤维素是鱼饲料良好的胶黏剂。

将白鱼粉 96 份，酯化度大于 0.9，黏度 $9.9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的羧甲基纤维素（1%水溶液）4 份混合。取 40 份混合物和粉碎沙丁鱼 60 份再混合并制成小颗粒。本法配制的鱼饲料不会引起水污染。

(4) 无黏性口香糖的添加剂

南非一专利报道，无黏性口香糖有苯乙烯-丁二烯弹性胶糖 29.0 份，粉末状山梨糖醇 43.3 份，氢化淀粉水解产物 23.0 份，羧甲基纤维素 3.0 份，香料 1.0 份，加卵磷脂 50%。混合物存放两星期后既没有溶化也没有黏性，即使有黏性也可用羧甲基纤维素处理消除。

羟丙基甲基纤维素（HPMC）在医药方面应用较广，系白至淡米色纤维，颗粒或流动性好的粉末。它的不同制法可得颗粒状易流动的粉末或纤维状疏松体。本品因甲氧基和羟丙基两种取代基含量不同，可得到多种型号的产品。不同型号的产品在待定的浓度中有特定的黏度和热胶凝温度。各国药典型号规定和表示略有不同。本品在干燥环境中稳定，能溶于 60°C 以下任何 pH 值的水中，70%以下的乙醇、丙酮、异丙醇或异丙醇和二氯甲烷的混合溶剂中以及可溶于大多数极性有机溶剂和甲醇-二氯甲烷混合溶剂中，不溶于热水及 60%以上的糖浆。在无水乙醇、氯仿或乙醚中不溶。羟丙基甲基纤维素（HPMC）作为药物制剂辅料，在国外已有 30 多年的使用历史，国内应用是从 20 世纪 80 年代初开始，20 世纪 90 年代被广泛推广使用。HPMC 本身没有治疗作用，但对提高药物的溶出度有很大作用。制剂上一般用作片剂胶黏剂、分散剂、增稠剂和薄膜包衣材料、崩解剂、混悬液的助悬剂，液体制剂的增稠剂，胶体的保护剂及软膏的稳定剂等。随着药物制剂的发展，近两年来被用于控释制剂中作阻滞剂及控释剂和致孔道剂。羟丙基甲基纤维素低黏度者常用作片剂、丸剂、颗粒剂的胶黏剂和崩解剂以及

片剂、丸剂的水溶性薄膜包衣材料和缓释或控释片剂的致孔道剂。浓度自 2%~10%，依照黏度等级的不同而变化。近几年来，许多厂采用 HPMC 做胶黏剂，解决了部分品种溶出度低的问题，取得了满意的效果。HPMC 做胶黏剂的溶液浓度一般控制在 3%~4%。单独用 HPMC 时，有时颗粒不够完整、结实，结合力小，片子的硬度较低，可与 10%~15% 的淀粉浆制成混浆使用，制成较好的颗粒，以增加片子的硬度。高黏度常用于非水性薄膜包衣或制备混合材料骨架缓释片、亲水凝胶骨架缓释片的阻滞剂和控释剂，以及混悬型液体制剂的助悬剂。HPMC 作胶黏剂使用时一般的制作方法是用水或低浓度乙醇泡溶。但因 HPMC 表面活性很大，一遇水就结团，一经结团再溶解就比较困难，在以往的生产中使用 HPMC 液，往往放置一天并经常搅拌才能得到满意的胶黏剂。但是 HPMC 的水溶液易受微生物污染，所以放置时间过长则有较多机会受微生物污染。如果使用溶解不完全的溶液，则溶液的黏度受影响，而且由此胶黏剂的片剂有暗斑，影响到片剂外观质量。黄合^[17]经过不断试验，摸索到解决 HPMC 的速溶问题。从试验和生产实践中认为使用 90℃ 左右的蒸馏水或去离子水（其用量为溶液所需水量的 1/5 左右以能浸透 HPMC 便可）浸泡 20 min 左右，使其充分浸透，然后再加入余量的常温水并搅拌之，便可很快得到溶解完全的 HPMC 溶液。

黏膜粘贴剂^[18]系安全有效的新型药物制剂，不仅可用于局部治疗，而且还可用于全身性治疗。将吗啡、硝苯啶、安替比林或维拉帕米等药物与脂肪醇和亲水性羟烷基纤维素压制成颗粒，再以可黏附于黏膜上的 HPMC 等亲水性纤维素衍生物包衣制成缓释黏膜粘贴剂。HPMC 用量为制剂总重的 2%~15%。先将药物与高分子聚合物制成骨架型颗粒、小丸或片剂后薄膜包衣，HPMC 用作胶黏剂或包衣材料等。地尔硫草、有机酸和润滑剂以适量 HPMC 等水溶性聚合物和少量不溶于水的聚合物（如聚氯乙烯、虫胶或 EC 等）混合材料溶液为胶黏剂制粒、包衣成控释颗粒，用于治疗心绞痛和心肌缺血等疾病。日服 2 次可有效地维持人体内有效治疗血药

浓度。

山东鲁南制药^[19]近年来对辅料 HPMC 的应用有了初步尝试，特别是公司在研制新产品复方氯唑沙宗片过程中，用 3%HPMC 代替 10%淀粉浆作胶黏剂，优化了生产工艺，缩短了崩解时限，解决了溶出度不高的问题。

李艳华^[20]在实验中考查了不同浓度的 HPMC 胶黏剂对溶出度的影响，选择出最佳浓度。并且将加入表面活性剂制备而成的片剂与之做了比较。研究表明：尽管用 5%HPMC 胶黏剂制成片剂的溶出度比加有表面活性剂者低些，但片面明显优于后者，而且溶出度能够达到药典标准，可以应用于实际生产中。

EC 是纤维素的乙基醚^[21]，是乙氧基置换羟基的纤维素衍生物，呈白色易流动的颗粒或粉末，药用规格 EC 的取代度为 2.25~2.60，乙氧基含量为 44.0%~1.0%。EC 耐碱、盐溶液，但不耐酸，具有热塑性，对热不稳定，在阳光下易发生氧化降解，故宜在 7~32℃避光保存于干燥处。EC 不易吸湿，置 25℃、RH 80% 的空气中，平衡吸湿为 3.5%，其吸湿性随乙氧基含量的增加而下降。EC 不溶于水、胃肠液、甘油和丙二醇，但能溶于乙醇、丙酮、异丙醇、苯、氯仿、二氯甲烷、氯乙烷、四氯化碳等多种有机溶剂。EC 的溶解性质与其取代度有关。当浓度一定时，将 EC 配成最低黏度溶液所需的乙醇的量与取代度成反比。例如 DS 为 2.17~2.35 的 EC 可溶解在甲苯-乙醇 [60:40(质量)]，DS 为 2.35~2.62 的 EC 则在甲苯-乙醇 [80:20(质量)] 中溶解度最大。当芳香烃类作为溶剂单独使用时，EC 溶液黏度较高，只能将其配成低浓度才可实际应用。而以乙醇或甲醇为溶剂的 EC 溶液尽管黏度较低，但所成膜的机械性能很差而不能使用。如采用芳香烃与乙醇或甲醇的混合溶剂制备 EC 溶液，其黏度低于单独使用其中任何一种溶剂，且所成膜的强度很好。低分子量的脂族酯或酮均可制备相对低黏度的 EC 溶液，并且膜具有良好的强度和延展性。但在大多数情况下，将它们与少量低分子量的醇混合，可得到黏度更低的溶液便于使用。

EC 在医药方面有许多作用，在此只提及为胶黏剂的用途。EC 的良好黏附性能使以它为胶黏剂的药物制剂具有较好的机械性能，不易产生碎片和缺角。而其疏水性也使得高黏度的 EC 作为胶黏剂时具有明显的阻滞释药的性能。Chukwu 发现 EC 用作胶黏剂而增加三硅酸镁抗酸片的耐磨性。分别以聚乙烯吡咯烷酮和玉米淀粉作湿颗粒胶黏剂，外加 2.5%~5%EC 作为辅助胶黏剂压片，考察结果表明：不同浓度的 EC 压制的片剂均得到相当低的脆碎度，耐磨性随 EC 浓度增加而增加，但达到 5% 时脆碎度不再明显降低，抗断裂强度也不再明显增加。Ruiz 等报道 Surelease 作为胶黏剂利用湿法制粒压制对乙酰氨基酚片剂，结果表明药物从中释放是一个控速过程。

微晶纤维素 (MCC) 旧称水解纤维素，系木质纤维或棉纤维经强酸水解后，除去其中无定形纤维，剩下聚合度较低的针状微小晶体，是天然纤维素经稀酸水解至有限聚合度的固体产物。自 1875 年 Girard 首次将纤维素稀酸水解固体产物命名为“水解纤维素”以来，在相当长的一段时间里，被视为无法利用的产品。直至 20 世纪 60 年代，微晶纤维素形成商品以后，人们对它的制备方法、性质、结构及用途进行了不断深入的研究，迅速发展成为重要的纤维素改性产品。在微丸制粒中 MCC 的应用是一个较好的实例。

随着缓控释制剂的迅速发展。微丸剂型引起人们普遍重视。微丸是制粒工艺学研究的一个重要成果，因其在药物的体内转运、药剂学与工艺学上比其他固体制剂有较多优点，故成为制剂学领域受到广泛重视的一种剂型。微丸最早是用糖衣锅滚制出来的，20 世纪 60 年代，其研究取得了突破性进展，随后其制备技术得到了很大促进。目前已进入到全自动大规模工业化生产阶段。离心制粒机自 20 世纪 70 年代问世后，几经修改，已有多种型号面市。目前，国内该机型技术成熟，制丸效果较好，造价不高，已为微丸制造研究广泛采用。国外对于制丸过程的研究，目前主要集中在流化床制丸和挤出滚圆制丸方面，对于离心工艺制丸的报道较少。国内大部

分制丸采用包衣锅制丸工艺，且在制备缓释微丸时采用的丸芯普遍为亲水性材料如糖丸等。但此种丸芯制成的微丸，因长时间在消化液中通常会产生塌崩，从而严重影响释药行为。以疏水性材料微晶纤维素（MCC）制空白丸芯可避免此类问题发生。由于原料粉末的溶解性对颗粒结聚过程影响最大，而国产离心制粒机定型时均以亲水性材料为标准，王文刚等^[22]针对国产离心机工艺因素对成丸的影响进行考察，并选取 MCC 为疏水性处方代表，对成丸的性质进行研究与评价。以水为胶黏剂，并考虑到所用辅料微晶纤维素虽为疏水性材料，但其吸水后具有膨胀性，当水分较多时粒子间能形成液桥，随粒子表面水分增加，液桥体积和强度加大，颗粒塑性增大。在制粒机内经高速碰撞，粒子间引起进一步密化，随之颗粒粒径增长。因此，水分能够使物料粒子间产生足够的结合力，MCC 接触水后本身可以产生适度黏性，故不必要添加其他胶黏剂制粒。以 MCC 按工艺制丸切实可靠。

微丸制备传统上一般采用糖衣锅制备，但该工艺存在人工熟练程度要求高、能选用的辅料品种少、微丸内药物含量低、微丸质地疏松等诸多缺点。在参考国外多种类型制粒设备的基础上，包泳初伦等^[23]研制了一种带导流装置的挤出-滚圆机。该装置制备微丸主要分 4 个步骤：①药物与辅料加胶黏剂糅合；②湿料挤压过筛；③条状湿料切断滚圆；④干燥。工艺简易、快速、重现性好。由于导流装置的加入，大大增加颗粒翻动切割和磨圆的效果，所以明显提高微丸圆整度和成品的收得率。挤出-滚圆法生产微丸在国外应用已很普遍，也是国内必然发展趋势。国外挤出滚圆工艺制备微丸最常用的辅料为 MCC，其中 Avicel pH101 较常用。因粒度适中，兼有粘合、稀释、崩解等多种作用，用水稍有过量亦不影响湿料的拌和过筛。水分对工艺有较大影响，当水分与 MCC 质量比为 1：2 时，挤出的条状颗粒紧密度较差，在滚圆过程中成丸松散，粒径偏小。当其质量比为 1.551 时，挤出的条状颗粒很易相互黏结，且在滚圆过程中 MCC 颗粒内有过量水分，在离心力作用下容易经毛细管透至表面，致使微丸间相互粘连，越滚越大。只有当其质量比近

1:1 时,挤出的颗粒湿度适中,很容易滚制成粒径均匀、圆整度好的微丸。实验表明:本工艺制备的微丸粒径与作为胶黏剂水分的比例有较大关系。水分越少、粒径偏小;反之,粒径增大,且均匀性也下降。实验表明,国产 MCC 可用于挤出滚圆工艺制备微丸。研究中采用 Avicel pH101 和 Vivacel 101 与国产品进行比较,发现进口品制得的微丸的圆整度好,得率也高,可达 90% 以上。进口品需要更多胶黏剂(水)。显微镜镜检发现国产品仍有较多的木质纤维存在,说明其制备工艺有待改善。而进口品中几乎无纤维存在,呈微小的块状无定形颗粒。这些颗粒由更细小的微晶纤维素粒子构成的二次聚合物,粒子间存在许多空隙。这些空隙对水具有很好的吸附能力。进口品的密度比国产品小,故其吸水量大。国产品制备的微丸色泽淡黄,而 Avicel pH101 微丸色泽洁白。

另外微晶纤维素产品广泛地应用于食品、轻化工、农业等国民经济各部门。作为电焊条用胶黏剂与助燃剂的微晶纤维素是以上诸多用途中的一个。杨维生等^[24]利用多种原料制得的微晶纤维素,经在电焊条厂进行应用试验,证明完全能替代现有产品,其中,由棉下脚料制得的微晶纤维素不仅性能符合要求,而且价格较为低廉,是可供开发的一个方向。

在化学建材工业中^[25],甲基纤维素(MC)可用作成膜剂和黏结剂,直接用于制造涂料和胶黏剂,亦可用作悬浮剂、分散剂和润湿剂。据英国专利报道,用石膏作基料,加入 PVA 和 MC,再混入水,可用于粘接瓷砖,其拉伸强度大于 6.86 MPa。国内也用无水石膏、改性淀粉、三聚氰胺、MC 和柠檬酸(钠)制作胶黏剂,可以将石膏板直接粘接在轻钢龙骨上。

羟乙基纤维素也是一种常用于胶黏剂工业中的纤维素醚。

(1) 制造壁纸胶黏剂^[26]

羟乙基纤维素(HEC)能溶于热水和冷水中,其水溶液具有一定的黏结性和较高的黏度,因而常和其他水溶性的高分子化合物 PVAC、VAE、苯丙乳液、改性淀粉制作粉状壁纸和水基状壁纸胶黏剂。粉状壁纸胶黏剂中,除 HEC 等粉状胶黏剂外,还加苯甲酸

钠等防霉剂。由于 2% HEC 水溶液黏度常常在 4000mPa·s 以上，粘接强度又不很高，因而粉状壁纸胶黏剂中如 HEC 所占的份量不大，则溶解困难。

(2) 制造墙砖胶泥^[27]

目前我国装修房屋贴瓷砖时大部分使用的仍是传统的水泥厚床法。该法不仅大大增加了房屋自身的质量，而且在强度、耐水、耐候、耐轻度位移等方面都有很大的缺陷。随着居民生活水平的提高以及建筑装潢业的进一步发展，研究开发高强度、耐水、耐候、耐轻度位移的即用型墙地砖胶黏剂具有较大的现实意义。

配方 (%)

苯丙乳液	10~30	消泡剂	适量
增稠剂	0.2~0.5	防霉剂	适量
成膜助剂	0.4~1.2	水	适量
填料	60~80		

将增稠剂加入捏合机中，放入水、防霉剂，搅拌溶胀，待全部溶胀后加入乳液、成膜助剂、消泡剂，搅拌均匀后分批加入填料，待捏合成均匀细腻状后抽真空脱泡，出料。由于是即用型墙地砖胶黏剂，必须有好的操作性、抗垂流性，也必须有适宜的可操作时间及调整时间，所有这些性能都同增稠剂有密切的关系。几种常见增稠剂的性能对比见表 4-22。

表 4-22 几种常见增稠剂的性能对比

种 类	水溶性	增稠效果	同乳液相混性	操作性	保水性
羧甲基纤维素	困难	差	可以	一般	一般
甲基纤维素	一般	一般	可以	一般	一般
聚丙烯酸	容易	一般	易结块	滑腻	一般
羟乙基纤维素	容易	好	好	滑腻	好
甲基羟丙基纤维素	容易	好	好	滑腻	较好

羟乙基纤维素和甲基羟丙基纤维素的价格同其他增稠剂相比较 高，但从表 4-22 的比较中可看出，它们的综合性能较好，而且用 量较少，一般占产品总量的 0.1%~0.6%即可。

此外，HEC 可与油溶性树脂 β -萘烯树脂、烷基烃树脂及水溶

性树脂丁苯胶乳一起制作墙砖胶泥，其中 HEC 和脂肪酸盐一起对油溶性树脂起乳化剂作用，并对加入的颜料乳液起保护胶体作用。

(3) 制造特种胶黏剂

将型号为 N-22 或 N-100 的 HEC 与氢化松香乙二醇酯、氢化松香醇、马来酸改性松香酯，香豆酮-茛树脂中的一种或两种树脂共用，可制造对玻璃-木材、玻璃-金属以及纸板-木材有优良结合力的胶黏剂，亦可制得能将塑料黏附于其他表面的胶黏剂及标签用热反应型胶黏剂。配方中 HEC 占 10%~60%。

目前，裱褙工艺在装饰工艺行列中占有着举足轻重的地位，其中胶黏剂的种类和效果是直接限制裱褙工艺发展的重要条件之一，并且在裱褙工艺中粘合工艺是其发展水平的标志。目前裱褙工艺中都存在的两个共性问题：一是在壁纸、装饰板等裱褙工艺中所用的普通缩甲醛类胶黏剂的甲醛释放量过大而造成的危害问题；二是石膏、陶瓷等工艺品的裱褙所用胶黏剂的种类有限，粘合效果不够理想，脱落现象严重，耐久性差，固化强度不够等问题。郝喜才等^[28]进行了醇醛-脲醛复合氧化纤维素胶泥胶黏剂的研制。

原料配方（份）

氧化纤维素	200	氨水	适量
聚乙烯醇	100	盐酸（31%）	11~12
甲醛（37%）	80	石膏（ α -半成品）	170
尿素	6.5	水	适量

首先向反应器加一定量的水，温度升到 70℃ 时，加入聚乙烯醇，搅拌升至一定温度并保持到聚乙烯醇溶解。冷却后，缓慢加入盐酸，搅拌均匀后，再徐徐加入甲醛溶液，保持一定温度下搅拌约 80 min。反应停止后停止加热，冷却。向反应器内加入适量的尿素，搅拌均匀后，保持适当温度 40 min。反应停止，加氨水调节至一定 pH 值得成品 I。再向反应器加入定量的甲醛溶液，升温到 41~42℃。加定量的盐酸，搅拌均匀后，加入一定量的尿素，搅拌使之溶解混合均匀，保持一定温度，反应 40 min 左右，有乳白胶液生成停止加热。冷却后，向乳白胶液内加氨水，调节 pH 值得

半成品Ⅱ。最后，把氧化纤维素用水调成粥状，冷却至一定温度。然后再把半成品Ⅰ与半成品Ⅱ按比例混合成醇醛-脲醛复合品。把复合品与粥状纤维素调匀。加入适量的水和定量的 α -半水石膏调制成泥状，即得成品。所制得成品的主要性能指标：

轴向扯离强度 7.0 MPa 剪切强度 2.5 MPa

本产品综合性能优于其他同类产品。

4.4.2 木质素胶黏剂的制备及应用

制浆废水中含有大量的木质素，是酚衍生物的聚合物^[29]。在天然植物中，起着粘合纤维的作用。在20世纪初就有人利用木质素作胶黏剂，20世纪40年代发明脲醛胶和酚醛胶后，由于合成胶的性能好、经济合理，因而得到迅速推广和应用，以木质素制胶的研究随之慢慢减少，受1973年以来石油危机的冲击，石油价格上涨，石化原料紧缺，导致人造板生产中所需的胶料大幅度涨价，影响人造板生产工业的发展，因而用木质素作胶黏剂的工业生产又提到了日程上，研究工作也有了很大的发展。木质素和酚醛树脂都是包含许多苯环的大分子化合物，苯环间由化学键联结着，苯环上都尚有可反应的游离空位（—OH的邻对位），可以进一步交联，这就是木质素具有黏胶性能的主要原因。但是，木质素芳环上的取代基较多，又是三维聚合体，羟基和可发生交联反应的游离空位较少，所以木质素胶的固化温度和固化时间都比酚醛胶高和长，且需加酸及交联剂，或者与酚醛树脂、脲醛树脂混合使用，才能使其较好地成为三维交联的不溶不熔的整体性结构。

木质素的利用有纯木质素和直接利用废液中的木质素两种形式。

（1）利用纯木质素制胶黏剂

① 木质素的分离 木质素在水中的溶解度小，当液体的pH值降低时则从废液中沉淀下来。这个工艺已经实现了工业化，但耗酸量大，过滤速度慢，成本高，效益低，并因酸的使用而产生二次污染。有人用烟道气中的CO₂气体酸化废液，可以部分沉淀木质素，若再通入纯CO₂及加入较强的无机酸可获得较完全的沉淀，

但费用高，过滤困难。在实验过程中黄冬根、黄志桂曾用酸沉淀木质素，再用二氧六环进行减压抽提，但是二氧六环毒性大，易着火，不利于工业化操作。有文献报道采用酚和乙醇的混合溶剂萃取法，但溶剂的用量大、价格高、回收困难。如果采用无机盐（如氯化钙）进行沉淀，但所得的沉淀对制胶不利。文献用超滤法从制浆废水中提取木质素，高分子量的木质素留在分子筛的一侧，而低分子量的羟糖酸和无机盐通过筛，水溶性物质的去除，可增加木质素胶黏剂的防水性。木质素还可以按分子量的大小分离，取其最佳部分制胶。超滤后，黏度大大降低，可以提高液体胶的固体含量。这是控制木质素性能均一化的有效方法，但一次性投资费用高。

② 木质素-酚醛树脂胶 木质素的结构单元上既有酚羟基又有醛基，因此在合成木质素-酚醛树脂时，木质素既可用作酚与甲醛反应，又可用作醛与苯酚反应，既可节约甲醛，又可节约苯酚。国内外在这方面做了不少工作。从优质的木材胶黏剂的分子大小来看，胶黏剂分子既不能太大，也不能太小。如果胶黏剂分子太小，就会大量渗入木材内部，而在粘合面上缺少胶黏剂，有损粘合；如果胶黏剂分子太大，粘合表面润湿程度和粘接强度就差。从黏合性能的角度考虑酚醛胶的黏度以 $500 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25°C) 为好，而木质素的相对分子质量大多分布在 $5000 \sim 15000$ 之间，其芳环上的取代基阻碍分子的进一步固化。

木质素-酚醛树脂胶有三种方式：共缩聚法合成木质素-酚醛树脂、木质素与酚醛树脂反应、直接用木质素混合。

木质素亦为酚醛树脂中苯酚的代用物。木质素和苯酚进行缩合反应，然后将缩合化合物与甲醛凝缩，即可做胶黏剂，日本则用 70 份苯酚加 75 份改性木质素磺酸盐、129 份甲醛液、61 份水混合，加热至 80°C ，加 61 份 NaOH （逐步），保持 85°C ，至黏度达 $200 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 为止，即成为胶黏剂。硫代木质素溶于双酚 A 并通过环氧丙基化得木质素环氧树脂。

美国一种制备方法是先将 900 g 苯酚加入三口瓶中，加热到 $55 \sim 65^\circ\text{C}$ ，然后加入 34 g 木质素（含干物质 30 g）、96% 的硫酸

40 g、37%的甲醛 672 g，将物料加热到 100 ℃，保温 1.5 h，用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中和 H_2SO_4 ，真空脱水，直到真空度恒定，温度为 120 ℃时即完成反应，冷却，于 40 ℃粉碎，即得树脂（在制得的树脂中，木质素代替了 25%的苯酚）。另用含水 50%的硫酸盐法木质素 300 g 与 90%的苯酚 167 g 搅拌均匀，其固含量为 64.2%。另将 90%的苯酚 14.4 g，37%的甲醛 16.9 g，50%的氢氧化钠溶液 1.4 g 和水 25.1 g 在 90 min 内加热升温到 95 ℃，回流 70 min，降温至将近室温，再加入 50%的氢氧化钠溶液 2.1 g，37%甲醛 10.8 g 和上述木质素-苯酚混合物 20.3 g，然后再加热到 95 ℃。回流 20 min，再于 80 ℃反应 27 min，冷却到室温，便制成黏度为 0.46 Pa·s，pH 值为 11.4，固含量为 37.2%的胶黏剂。

施中新和王小红用木质素-酚醛综合制得固含量为 50%的胶黏剂。他们将苯酚、木质素溶液和催化剂投入反应器中，在搅拌中升温到 50 ℃，并恒温 0.5 h，加入 80%量的甲醛，继续在 50 ℃反应 0.5 h，然后在 1.5 h 内由 50 ℃慢慢升温到 87 ℃，再在 30 min 内升到 94 ℃，然后在 20 min 内将反应温度降至 82 ℃，此时再加入剩余量的甲醛，再在 0.5 h 内升温到 92 ℃，恒温一定时间，达到所需的黏度，冷却到 40 ℃以下出料。这种胶黏剂与聚乙烯醇缩甲醛复合后可用作外墙涂料的基料。

配方（质量份）

木质素-酚醛胶黏剂	30~120	颜料	2~10
6%聚乙烯醇缩甲醛	180~270	助剂	1~2
填料	120		

黄冬根、黄志桂做试验表明：单独用木质素作胶黏剂制得的人造板只能达到硬质纤维板三级品标准，若加入酚、醛或酚醛树脂，则能较有效地发生缩合。后采用先将苯酚-甲醛反应制得甲阶酚醛树脂，再使木质素与这种酚醛树脂混合成胶，用此胶制成的碎料板质量可达硬质纤维板二级品标准。但是，用没有经过活化的木质素与酚醛树脂相混，木质素取代酚醛树脂的量不超过 20%。

木质素与甲阶酚醛树脂共缩聚制备的胶黏剂，其性能略次于木

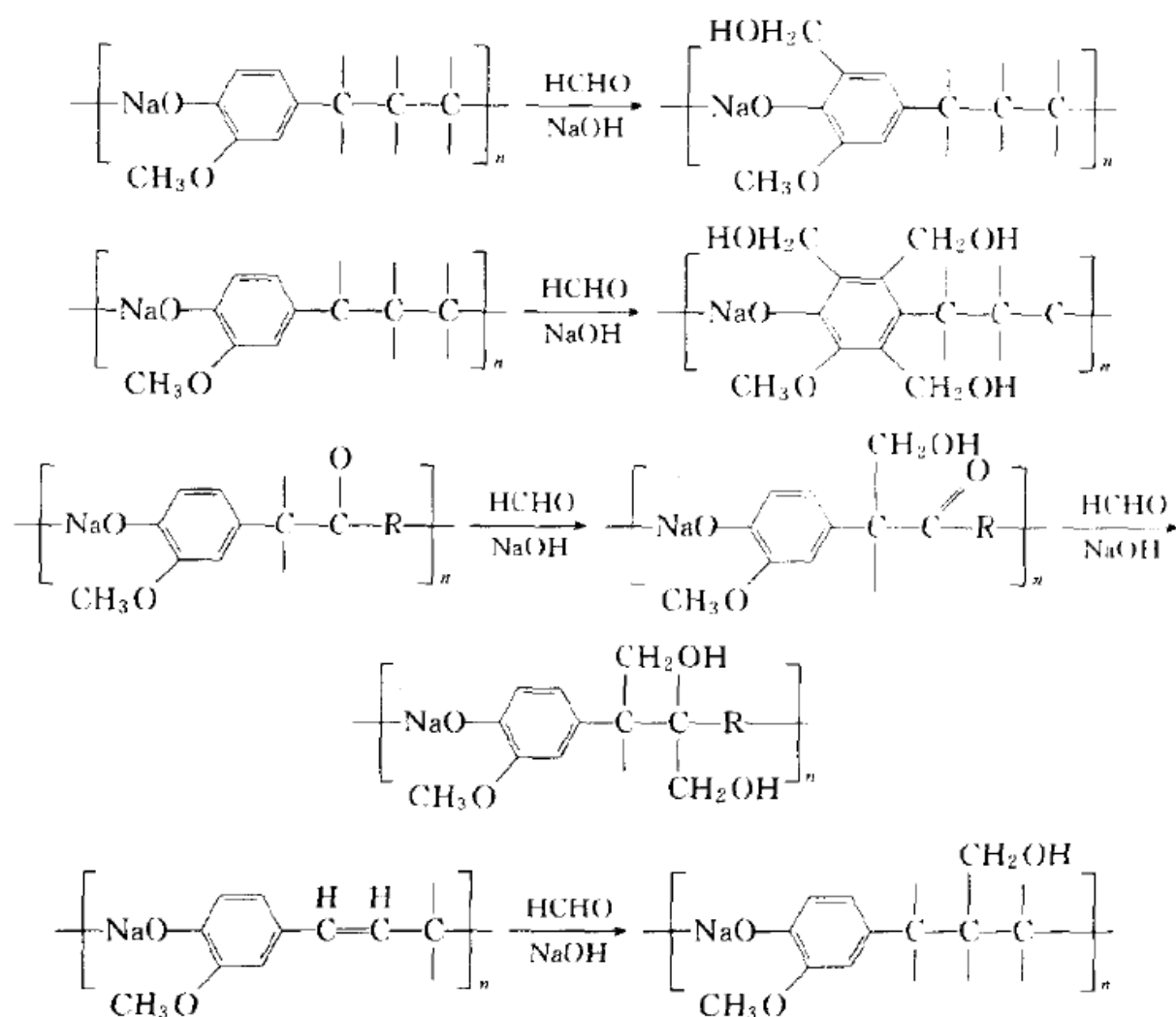
质素与苯酚、甲醛反应的产物，但木质素的用量却要多一些。直接用木质素与酚醛树脂在研磨混合机中混合，也能制备胶黏剂，显然，木质素在其中起的是填充剂的作用。尽管如此，这种胶黏剂也具有较好的性能。将 795 g 木质素与 384 g 酚醛树脂（牌号 Durez 19896）在混合机中研磨 20 h，然后在 40 ℃ 的烘箱中干燥 20 h，再加入 15% 的六亚甲基四胺交联剂，即成木质素-酚醛树脂，其软化点 114~118 ℃，胶化时间 9 s（165 ℃）。结果表明：用木质素与酚醛树脂直接混合也能得到与酚醛树脂相近性能的模塑粉，其性能比木质素直接与酚醛树脂反应的产物相差无几。

③ 改性木质素-酚醛树脂胶 木质素的反应活性较低且芳环上的位阻较大，与酚醛树脂相混时不能很有效地发生反应，而且阻碍了苯酚与甲醛的正常聚合。文献报道先使木质素改性后，制成改性木质素-酚醛树脂胶，用这种胶制成的碎料板的质量比用未改性木质素-酚醛树脂胶制成的碎料板的质量好，且胶中木质素的用量可以提高到 50%~70%。木质素的改性方法如下。

a. 木质素的脱甲基化 所谓木质素的脱甲基化，是指将木质素芳环上的甲氧基转化为酚羟基。酚羟基体积小，活性大，可有效地提高木质素的反应活性。脱甲基化后木质素结构中形成了邻苯二酚结构，其反应活性较苯酚为大，在碱催化下能与甲醛更好地反应。鹿岛宽用酰氯（如磷酰氯、磺酰氯、亚硫酰氯）处理杉木的碱木素，再把这种处理过的碱木素用氯化汞、氯化铜氧化分解，可得到不含甲氧基的化合物。用浓氢碘酸亦可将甲氧基的甲基去除，游离出酚羟基，并生成碘甲烷，可大大增强木质素的反应活性。但是氢碘酸价格昂贵，若能回收碘甲烷，方可在耗资方面获得部分补偿。

b. 木质素的羟甲基化反应 木质素的羟甲基化，是木质素在碱性条件下与甲醛生成羟甲基的反应，包括两个方面。一是木质素芳环上存在的空位上可以发生羟甲基化反应。二是芳香环侧链上也可发生羟甲基化反应。木质素苯环上存在的空位在碱性条件下，定时恒温与甲醛发生羟甲基化反应，以便提高木质素的反应活性。反

应原理如下：



Chen 指出：100 g 木质素在 60 ℃ 和 85 ℃ 反应 3 h，可分别吸收 0.6 mol、0.9 mol 的甲醛；在同样条件下，100 g 木质素磺酸盐在 60 ℃ 和 85 ℃ 时可分别吸收 0.7 mol、1.0 mol 的甲醛。Arthur L. Wooten 认为高温、强碱性溶液，甲醛本身易发生 Cannizzaro 反应，建议羟甲基化反应的温度为 40 ℃。

木质素酚醛树脂胶黏剂的缺点，主要是胶合板的湿强度不高，有人认为，在木质素羟甲基化后，再用有机酸调整反应物的黏度，然后再制备胶黏剂，就可提高胶合板的湿强度。

经过改性后的木质素与酚醛树脂共缩合，能够制得比较理想的木质素胶黏剂。随着所制胶的用途不同，木质素可以取代 50%～70% 的酚醛树脂。文献采用适量的羟甲基化木质素与酚醛树脂在酸性条件下发生共缩合，用该胶制造碎料板，产品的质量很好。用此胶制成的贴面，破裂模量和弹性模量都较高。文献指出：他们试验

时于 $105\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使改性木质素在硫酸存在的条件下与苯酚反应，反应产物再在碱性条件下于 $80\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与甲醛反应，所得胶具有良好的黏合性，可用作建筑材料。

(2) 直接以制浆废液为原料

用萃取、超滤的方法，或者用酸沉淀后再过滤的方法把木质素从废液中分离出来，随着分离步骤增多，投资增加，药品的耗费大，并易产生二次污染。如果直接用废液做原料，则制胶步骤减少，尤其是硫酸盐法制浆黑液的碱的直接利用，可降低制胶费用，无污染。

① 100% 的废液胶黏剂 Pedson 直接用亚硫酸盐废液制胶，以此胶压制成的刨花板经 5 年以上的大气暴露试验，其强度和表面性能都优于酚醛和脲醛刨花板。但是该工艺因需高温长时间热压和加热处理，能耗太大，压板机受二氧化硫等侵蚀，高温木片易碳化而引起火险等问题，没有实用价值。

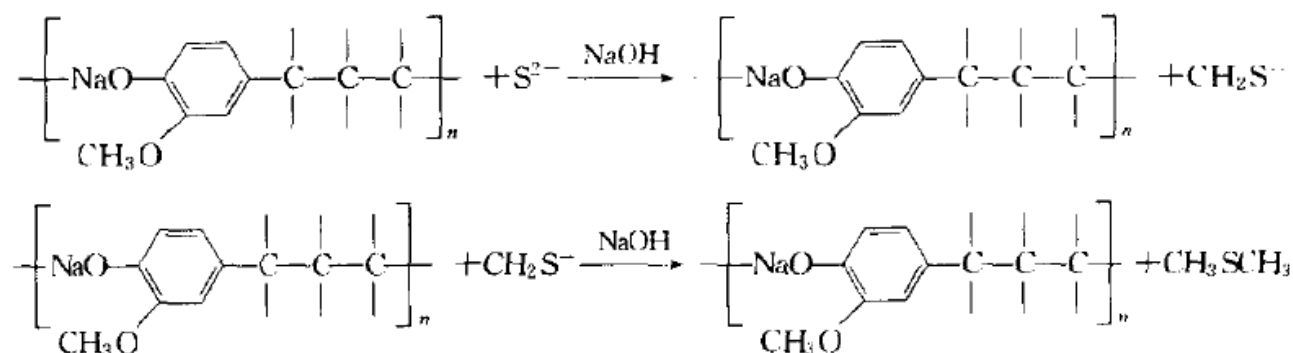
Shen 先用浓硫酸将浓度为 50% 的亚硫酸废液调整到 $\text{pH}=1$ 以下，除去沉淀的盐分，即成液状胶。在通常用酚醛树脂制刨花板的条件下，用此胶压制的刨花板的质量良好。但是，硫酸对压板机有腐蚀性，亦使木材发生水解降低板的强度，而且制得的板有酸性，对钉子等金属有腐蚀性，所以此法实际应用有困难。黄冬根、黄志桂在实验时，用浓度为 52% 的浓缩黑液制胶。压成的碎料板，其强度和防水性等方面都难达到要求。

② 黑液-酚醛树脂胶 孙世佩将黑液浓缩成为固体含量约 50% 的浓缩液，使黑液在碱性条件下先与苯酚反应，反应产物再与甲醛反应，用所得胶制成的硬质纤维板达国家二级品标准。黄冬根、黄志桂在实验时，用甲阶酚醛树脂与黑液相混制胶，用该胶压制硬质纤维板，产品的静曲强度达 41.8 MPa ，其他物理力学性能指标皆达硬质纤维板一级品标准。但是黑液成分复杂，木质素分子量宽，反应活性低，均一性差，制得的板的物理力学常数变化较大，木质素代替酚醛树脂的量较少。为了消除黑液中糖类、半纤维素、有机酸和小分子木质素等有机物对木质素胶黏剂的干扰，刘启明采取将

麦草浆造纸黑液进行自然发酵预处理的办法，浓缩得到浓缩黑液，与未预处理的浓缩黑液按不同的制胶工艺分别与苯酚、甲醛反应制胶，用杨木单板（30 cm×30 cm）压制三层胶合板，与国产酚醛胶黏剂（PF51[#]）对比，其结果表明：黑液经过自然发酵预处理后，制得的胶黏剂的性能确实要比未预处理的好得多，达到国产酚醛树脂胶黏剂的水平，符合国家Ⅰ类板的要求，成本降低46.6%。

③ 改性黑液木质素-酚醛树脂胶 采用化学手段，使黑液中的木质素发生改性，以提高木质素的反应活性。

a. 黑液中木质素的脱甲基化 美国克隆-采来尔巴公司用硫化钠或者生产熔炉，在250℃时加工浓黑液，使木质素的甲氧基分解，制备二甲硫醚。原理如下：



对于硫酸盐法制浆的黑液，很适用于生产二甲硫醚，蒸去二甲硫醚，剩余的就是含有脱甲基木质素的黑液，即可用于生产酚醛树脂胶黏剂。此法有工业化生产的前景，但是耗能尚嫌太大。

b. 黑液中木质素的羟甲基化 黑液中木质素的羟甲基化与木质素羟甲基化一样，可在碱性条件下，使黑液中的木质素定时定温与甲醛反应，以提高黑液中木质素的反应活性。Enkvist是在70℃使黑液和甲醛反应3h，Clark则使黑液和甲醛在室温下反应3天，王明远是使黑液与甲醛在强碱性条件下，于95℃的高温反应0.5h。但是大多数研究工作者都偏向使木质素和甲醛在室温下反应数天，而不采用在高温下短时间反应。

c. 改性黑液木质素与酚醛树脂共缩合 Enkvist使羟甲基化了的黑液木质素与甲阶酚醛树脂相混，形成碎料板胶黏剂。Rosenberg先用酸使羟甲基化黑液木质素沉淀，再过滤，得到被羟甲基

化的木质素固体与酚醛树脂共缩合，干喷雾，然后烘干成粉末状的胶黏剂。而 Clark 则按以下方式进行：先用浓硫酸将羟甲基化了的黑液木质素酸化到 pH 值为 5，使之成为羟甲基化木质素的分散体系。这种分散体系在高速搅拌的情况下加入甲阶酚醛树脂，可制得分散体系、溶液、粉末状三种形式的胶。王明远则使羟甲基化了的黑液木质素在 92 ℃ 与甲阶酚醛树脂共缩合，并加热 15 min。由这种方法制成胶的成本比酚醛树脂胶降低了 33%。黄冬根、黄志桂在实验时，使羟甲基化的黑液木质素与甲阶酚醛树脂相混，并加入少量的其他有机物质，用这种胶制成的硬质纤维板的静曲强度为 48.1 MPa，其他物理力学常数都达硬质纤维板的一级品标准。

必须指出，无论是黑液里的木质素脱甲基化，还是黑液里的木质素羟甲基化，虽然给出了较好的结果。但大都还是实验室的试验数据，有的虽然是工业性试验的结果，但也没有实现工业化生产。其中一个重要的弊端就是胶合板的耐水、耐湿性差，这与黑液里杂质太多、木质素的分子量分布太宽有关。如果先将黑液自然发酵，除去糖类、半纤维素、有机酸等小分子或较小分子的化合物，再经超滤，这样得到的黑液，再去脱甲基化或羟甲基化，恐怕就会好得多。

(3) 加入交联剂促进木质素胶交联固化

因木质素分子芳环上位阻大，反应活性小，所以木质素胶黏剂与酚醛胶和脲醛胶相比，交联需要的温度高、时间长。为了改变这一现状，研究工作者们力求在木质素胶黏剂中加入适量的交联剂以加速其固化。赵临五在这个方面作了综述，其文献指出：在木质素胶中加入环氧化合物、聚异氰酸酯、多元醇、聚丙烯胺、聚亚乙基亚胺、醛类、聚氨醇、胺类、蛋白质、三聚氰酰胺、联氨、氧化偶合等可以促进木质素的交联固化，但目前只通过实验室试验，还未达到实际应用阶段。Gromova 指出，在木质素胶中加入聚乙烯醇可以制得超硬度的纤维板。

(4) 介质的 pH 值对木质素胶性能的影响

介质的 pH 值对木质素-酚醛树脂胶的性能有很大影响。大多

数木质素胶在酸性条件下固化较好，也可以促进无机盐和糖分的分离，提高产品的防水性。但是木质素在酸性条件下溶解度降低，导致均一性变差，产品的性质不稳定。酸性对压机有腐蚀性，板材对钉子也有腐蚀性。在硫酸盐法制浆的黑液中含有大量的碱，若采用低 pH 值固化，不仅不能利用原有的碱，还将耗费大量的酸。但是碱性强不利于固化，一般木质素胶的 pH 值控制在 3~7 之间，碱木质素胶黏剂的 pH 值可上升为 12。

(5) 需进一步研究的主要问题

① 有关基础研究的问题 目前，木质素胶黏剂只达工厂试验阶段，要使木质素胶黏剂成为商业中的木材胶黏剂，并进入大规模工业生产，还需要做大量的基础研究工作。特别对木质素的高分子性质、木质素改性（如羟甲基化、脱甲基化等）、合成本质素树脂反应的动力学及催化剂对这些性能的影响等都应进一步研究。最近研究使用酸性催化剂制备的木质素-酚醛树脂胶，可以生产出强度高、防水性好的刨花板，尤其酸催化的粉末状木质素-酚醛树脂胶黏剂似乎颇有发展前景。

② 木质素分离技术研究 木质素可以用两种形式加以利用。一种是先将木质素分离出来形成纯木质素。纯木质素在化工、建筑、农业等许多行业都有广泛的用途。但是，沉淀并过滤分离木质素，是一个费时长、难度大、效益低的过程。为了开拓木质素的利用途径，必须进一步寻找分离木质素的有效工艺。超滤在木质素的分离方面是一种很有前途的方法，可以改进其黏度、溶解性和反应活性。另一种是不分离木质素，在黑液中就进行利用。按一定的要求加工处理后，使之符合使用需要即可。这种方式比较简单，但是使用范围有较大的局限性。在分离技术没有解决好以前，这亦是可行的一种办法。

③ 利用木质素的工艺研究 木质素的改性及改性木质素与酚醛树脂共结合工艺，对胶黏剂的性质及制品的强度影响很大。采用该类胶黏剂生产碎料板和刨花板的工艺亦影响产品质量。目前这些工艺条件和设备都还不成熟，许多方面尚待进一步改变。

随着石油化工原料日趋短缺，利用木质素合成木材胶黏剂的研究越来越具有实际意义，可望获得较大突破。

4.4.3 木材溶剂化为胶黏剂的制备及应用

将木材的某一组分如纤维素、木质素或单宁作原料制备胶黏剂已有长久历史，但将木材整体作原料直接制备胶黏剂则是近年来新的研究和发明。近年研究发现^[30]，将传统的纤维素酯化或醚化反应移植用于木材化学改性，可使原本不熔不溶的木材转化为可熔或可溶的新型高分子材料。利用化学改性木材的热熔性，有些可直接用作热熔性胶黏剂或用于制造自粘型木材或微粒板。某些溶于适当有机溶剂的化学改性木材则可直接作为化工原料用于制备以木材三大成分为骨架的热固性胶黏剂。这些研究和发明是木材综合利用技术的重大突破，它不但丰富了木材的加工方法、扩大了木材的应用领域和价值，为木材的极限利用率和高值化找到了新的前景，亦为木材化学、纤维素化学及高分子材料等领域开辟了新的研究生长点。

(1) 转化木材为可熔或可溶性材料的方法

① 酯化改性反应 研究发现木材经酯化改性后大多能获得热塑性。已研究过的酯化改性反应包括用乙酸酐、3~6 碳原子的脂肪酸酐和 6~18 碳原子的酰氯作酰化剂的一元酸酐酯化以及顺丁烯二酸酐 (MA)、邻苯二甲酸酐 (PA)、丁二酸酐 (SA) 等作酰化剂的二元酸酐酯化改性反应。

这些酯化反应多用对木材具有高度溶胀力的溶剂，如三氟乙酸、 N_2O_4 -DMF 或 N,N -二甲基甲酰胺及二甲基亚砷等先对木材进行预处理和活化，然后在催化剂存在下与酰化剂进行酯化改性反应，研究表明一元酸酐酯化改性木材的热软化和熔融温度随酯化反应的取代度及取代基的碳原子数增加而降低，但其熔融温度最终恒定在 225 ℃ 左右。随着温度升高原木粉虽有软化变形，但直到炭化温度仍不熔融，而酯化改性木材均存在软化和熔融过程，尤其是月桂酰化木材在 195 ℃ 可观察到试样明显的热流动性。二元酸酐酯化木材的热熔性一般低于一元酸酐酯化木材，其热熔性 $SA >$

MA>PA。

② 醚化改性反应 木材醚化改性反应迄今研究过的有：氰乙基化、苄基化、烯丙基化、羧甲基化、羟乙基化、甲基化、乙基化等改性反应。醚化反应前木材多经浓度为 10 mol/L 的 NaOH 水溶液润胀，然后在适量 NaOH 催化剂存在下于反应介质中分别与丙烯腈、苄基氯、烯丙基溴、单氯乙酸、碘甲烷、硫酸二乙酯等醚化剂进行反应，再经中和、过滤、洗涤、干燥得到相应的醚化改性木材。

上述醚化改性木材中氰乙基化、苄基化和烯丙基化木材具有热熔性，尤其是苄基化木材是迄今热熔性最好的化学改性木材，百分增重率 (WPG) 115 的苄基化木材其熔融温度为 100~105 ℃。氰乙基化改性木材用稀氯水溶液处理后其热流动温度从 254 ℃下降为 140 ℃，亦显示较好的热熔性。其他醚化改性木材不具热熔性，但在盐酸催化剂存在下可于 80~90 ℃几乎 100% 溶解于适当的酚类或多元醇类有机溶剂，从而实现木材在中低温下溶液化。

需要指出的是木材是结构上呈非均一性的材料，三大主成分的组成比例随树种、树龄和产地不同而异，其作为活性中心的羟基含量及活性也不一样。因此其反应机理比较复杂，改性反应程度也不能按纤维素取代反应中计算取代度的方法来计算木材改性反应的取代度，故通常以 WPG 来表示及控制木材。木材经化学改性后产生热熔性的机理，一般认为是由于引入取代基支链的数量和长度增加了木材组织内的自由空间，加上改性反应过程中的木质素网状结构的断裂，均引起木材体积溶胀，降低了木材组分分子间的相互作用力，从而产生热塑性。

至于化学改性木材在酸催化剂作用下溶于酚类或多元醇类的机理目前尚缺少专门研究。据木质素和纤维素的研究结果推测，认为首先是木质素在催化剂作用下发生溶剂分解，即在适当条件下木质素中富反应性的苯甲醇和苯甲醚类的醚键断裂，同时溶剂片段与木质素侧链 α 位的碳原子结合，使木质素发生酚解或醇解作用，使之溶于所用的酚或醇中，而醚化多糖衍生物多是溶于上述溶剂的，因

此在无需多糖低分子化的情况下整体化学改性木材就溶解了。

(2) 可熔或可溶性化学改性木材在胶黏剂中的应用

① 热熔性胶黏剂 现有的可溶性化学改性木材中以苄基化木材的热熔性最好。利用其良好的热熔性，可将表面经苄基化改性的木屑在不需喷雾施胶脲醛或酚醛树脂胶黏剂的情况下，靠改性木屑的表面热熔性直接热压成型为微粒板，称为自粘型微粒板。例如将 WPG51 的苄基化表面改性木屑于 150 ℃、1.96 MPa 下热压 5~10 min 制得的自粘型微粒板性能表明：除了弯曲强度略低于传统酚醛树脂微粒板外，其他性能均与日本农业标准 (JAS) 200 型微粒板的性能十分接近，尤其是垂直方向剥离强度 (内部结合力) 及厚度膨胀率远对比酚醛板高。这种自粘型微粒板除保留了原木色调、触感、绝热性、湿气吸放性外，增加了热熔性、尺寸稳定性、耐磨性、成型性、光滑性等塑料特性，故是优质板材。

经表面氰乙基化改性的木材纤维在 240 ℃ 下热压可制备自粘型中密度 ($d=0.75 \text{ g/cm}^3$) 纤维板，如事先用稀氯水溶液处理氰乙基化木材纤维，则其热压温度可降至 130 ℃，得到的纤维板其弯曲强度约为 35 MPa，相当于日本工业标准 (JIS) 300 型纤维板的性能。

丁酰化木材与聚乙酸乙烯以各种比例的共混物可作为热熔胶黏剂用于胶合木材，可满足 JIS 技术标准，其平均胶合强度为标准的 1.5 倍以上，比单独用聚乙酸乙烯作胶黏剂高。

② 热固性树脂胶黏剂

a. 酚醛树脂胶黏剂 羧甲基化木粉 (CMW) 与等质量苯酚在 HCl 存在下于 90 ℃ 搅拌 60 min 可溶解为均一棕黑色黏稠液。在 NaOH 存在下按常规方法将其再与甲醛缩合可制得棕黑色均一的水溶性 CMW-resol 树脂。这种约含 40% 木材主要组分的 CMW-resol 树脂与纯 resol 树脂的性能相当，可作为木材工业尤其是室外耐候级优质胶合板用胶黏剂。

b. 环氧树脂胶黏剂 甲基化木粉加入到含盐酸的双酚 A 中于 80 ℃ 搅拌 1~2 h，即可获黑色黏稠的甲基化木-双酚 A 溶液。在

NaOH 存在下使其与环氧氯丙烷缩合制得的甲基化木-双酚 A 型环氧树脂，曾试用作木材工业用胶黏剂。例如加入 10% 质量三乙烯四胺固化剂配成的胶液按施胶量 $320 \sim 370 \text{ g/m}^2$ ，在 0.6 MPa 压力下于 80 °C 热压 30 min 或 100 °C 热压 10 min 制得的三层胶合板其耐水胶合性能均达到并超过 JIS 对酚醛树脂胶黏剂耐水性的规定值。加入山梨醇多缩水甘油醚作改性剂可进一步提高其干湿胶合强度。

甲基化木粉加入到含盐酸及稀释剂乙醇的丙三醇中于 80 °C 搅拌 3 h 使之溶解，在催化剂三氯化硼-乙醚及 NaOH 存在下与环氧氯丙烷缩合制得的甲基化木-丙三醇型环氧树脂。加入 10% 质量的聚合 MDI 作固化剂配成的胶液，于 100 °C、0.6 MPa 下热压 10 min 制备的三层胶合板，其干胶合强度分别为 1.85 MPa 和 1.5 MPa，亦超过 JIS 规定值。

烯丙基化木粉加入到含盐酸及稀释剂乙醇的双酚 A 中于 80 °C 搅拌 1~2 h 即完全溶解为黑褐色黏性溶液，在碱存在下再与环氧氯丙烷缩合制得黄褐色糊状烯丙基化木-双酚 A 型环氧树脂。以三乙烯四胺配成的胶液用于木材的胶合实验，试片经 100 °C，0.625 MPa 下热压 60 min 再 60 °C 放置 4 h，其拉伸剪切强度为 1.33 MPa，木材 100% 破坏。以 15% 质量二乙烯三胺作固化剂配成的胶液，于室温 0.3 MPa 下加压 12 h 制成的三层胶合板室温放置 48 h 后再于 140 °C、0.5 MPa 下热压 15 min，其干湿胶合强度分别高达 2.96 MPa 和 2.16 MPa。

乙基化木材在盐酸存在下溶于苯酚的溶液与甲醛（F/P 比控制在 0.7~1）缩合制得 Novolac 型酚醛树脂，再与环氧氯丙烷醚化制得的乙基化木-酚醛环氧树脂，用三乙烯四胺作固化剂于 140 °C、0.5 MPa 下热压 30 min 胶合的木材试片其干湿拉伸剪切强度分别为 1.88 MPa 和 1.02 MPa。

用硫酸二乙酯作醚化剂对杉木进行化学改性获得乙基化木材，在 HCl 催化剂存在下可于 80 °C 下溶解于双酚 A-乙酸乙酯溶剂中，得到的乙基化木-双酚 A “酚解”（phenolysis）产物再与环氧氯丙烷缩合可制备乙基化木-双酚 A 型环氧树脂^[31]，以其作为胶黏剂研

究了其胶合性能。

木材乙基化改性方法 在装有机械搅拌器、冷接管和温度计的 500 ml 三口瓶中加入 20 g 杉木粉及 200 ml 甲苯，搅拌下滴加 20 g 质量分数为 0.4 的 NaOH 水溶液，滴加完毕后室温搅拌 1 h，然后加入硫酸二乙酯 40 ml，升温至 80 ℃，继续搅拌反应 4 h，冷却后用 G-2 细菌漏斗过滤收集改性木粉，用 10% 乙酸/乙醇浸洗一遍，抽干，然后反复用乙醇、水浸洗数遍，抽干后于 100 ℃ 烘箱中干燥至恒重，计算增重率。

乙基化木粉的溶解 在装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口瓶中加入定量的双酚 A 和乙酸乙酯，溶解后加入浓盐酸，搅匀后停止搅拌，加入定量的乙基化木粉，升温至 80 ℃ 开始计时并观察反应现象，木粉变黑塌陷后开动搅拌至溶为黑色均一溶液。

乙基化木-双酚 A 型环氧树脂的制备：搅拌下向上述乙基化木双酚 A 溶液中缓慢滴加定量的 NaOH 水溶液，约 30 min 滴完，此时黑色溶液转变为黄色黏稠状液体，继续搅拌 10 min，然后滴加定量的环氧氯丙烷，滴完后升温至 95 ℃，拆除冷凝管，继续反应 1.5 h。反应完毕冷却至 50 ℃，产物为略带黄色及金属光泽之黏稠物。反复用 50 ℃ 热水洗涤，用倾滗法分离水层，直至水层呈中性为止。留下树脂层在 105~110 ℃ 油浴中干燥 2 h，再减压干燥 1 h，获得淡黄色黏稠物，估算环氧值为 0.28~0.31。

乙基化木环氧树脂具有双酚 A 型环氧树脂的类似固化性能，其胺固化体系对铝/铝基材的胶合强度约为 6101 环氧树脂的 1/2，但添加 60% 的 6101 环氧树脂混合使用，其胶合强度即可接近 6101 环氧树脂的胶合强度。

c. **聚氨酯胶黏剂** 甲基化木与等质量己二醇在盐酸及稀释剂乙醇存在下于 80 ℃ 搅拌 5 h 溶解后除去乙醇和水，用三乙胺调至 pH=6 并用丙酮稀释至适当黏度，得到甲基化木-己二醇丙酮溶液作为双组分胶黏剂的 A 液。A 液 100 份与 15 份 75% 聚合 MDI 甲苯溶液（B 液）充分搅拌混合，按涂布量 200~300 g/m² 于 120 ℃，0.6 MPa 下压制的三层胶合板，其干湿胶合强度分别为

1.7 MPa 和 1.1 MPa。用 1,4-丁二醇代替己二醇按同样的方法制得的三层胶合板，其干湿胶合板强度分别为 2.05 MPa 和 1.15 MPa。而用聚乙二醇代替己二醇溶解甲基化木与聚合 MDI 溶液配制的聚氨酯胶黏剂压制的三层胶合板，即使在 160 g/m^2 低施胶量下仍有 1.9 MPa 的胶合强度。

烯丙基化木溶于等质量 1,6-己二醇的溶液。按上述方法与聚合 MDI 配成聚氨酯胶黏剂，经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1.5 MPa 热压 5 min 制成的三层胶合板，其干胶合强度为 1.02 MPa。

③ 其他胶黏剂 树皮不能附着于木材上，制板时必须预先剥下来。历来树皮的利用主要是作燃料，或是经过处理制成肥料。然而这种商品价值不高。日本农林水产省正在进行称为生物量规划的综合研究计划，其中，木材成分的完全利用是森林综合研究所的重要课题，其中之一是研究从树皮制取黏结剂的研究。制作黏结剂的方法如下^[32]：将干燥树皮粉碎成细粒，在此细粒中加入为其质量 1.5~2.0 倍的苯酚和微量催化剂（如硫酸、对甲苯磺酸等），在 $160\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对该混合物加热，使其反应，随后成为黏稠的黑色液体，最后，树皮与苯酚反应生成煤焦油那样的物质，加热也溶化不了的树皮通过这样处理能在甲醇中完全溶解。树皮变成完全不同之物。该焦油状物质中有约 70%（质量）的苯酚化树皮（树皮和苯酚的反应物）和不参加反应残留下来的 30% 的混合物。焦油状物质用作黏结剂用树脂材料，使用和一般苯酚树脂黏结剂同样的制备方法。在此焦油状物质中加入甲醛在碱性下进行反应，即可做成黏结剂树脂。在此树脂中加入催化剂或者加热，使其成硬塑料。因此，如在此树脂内加入填充剂和硬化剂等，则可望得到具有耐久性和耐水性的黏结剂。用此黏结剂做成的层板能达到用苯酚树脂黏结剂做成的层板一样的性能，甚至更为理想。

本黏结剂与常用单宁黏结剂不同，其特征在于：省略萃取工序和 100% 完全利用树皮，将历来用木质素和木粉的苯酚法应用于树皮，做成焦油状、可溶于有机溶剂中的物质，并能 100% 地利用树皮。

苯酚与树皮之间的反应可推论如下：苯酚先向树皮内浸透，先和树皮中的木质素和软木脂那样的苯酚性物质反应，将其运出树皮之外，结果树皮成为多孔结构，在其结构中残留有纤维素等糖类，苯酚再度对这些糖类进袭，使其分解成低分子化合物，这些分解物进而与苯酚反应，则树皮完全溶于苯酚之中。实际上在缓慢条件下使树皮与苯酚反应时，树皮最后被溶解只剩下纤维素成分。焦油状物质利用与苯酚同样的易反应性和甲醛反应。木材成分本身也是胶黏剂原料。本胶黏剂的缺点是颜色呈黑色的，不能用于显眼的地方，对于作为层板、胶合板的黏结剂则没有问题。

利用花生壳提取物代替苯酚制取木材用胶黏剂的研究是从 20 世纪 70 年代开始的。首先进行这项工作的是美国陈嘉明博士，利用了 33% 花生壳组分。我国对花生壳提取物取代苯酚作木材用胶黏剂的研究是从 20 世纪 80 年代开始的。虽然取代苯酚率达到 70%，但没有实现工业化，也未做过深入研究。刘启明等^[33]对此课题进行了深入研究，研究表明花生壳的组成主要有以下几个特点：①花生壳的主要成分是木质素、纤维素和半纤维素，与其他植物比较，热水抽出物含量很少而木质素含量较高；②花生壳木质素中的糖基比是己糖多于戊糖，以己糖为主，结构单元中以 V、H 单元为主，S 单元含量很少，与其他木质素比较，官能团中甲氧基含量较低，而羧基含量高，这一点对制胶有益；③花生壳木质素的相对分子质量较小，主要集中在 $10^3 \sim 10^4$ 之间，有利于制胶。用苯酚-硫酸预处理工艺制取 HPF 树脂胶，其中苯酚/花生壳（质量比）=1.8/1，甲醛/苯酚=1.3/1，液固比=4.0/1，在 85~90℃ 的反应温度下制得的树脂胶质量较好，其工艺花生壳利用率达到 100%。

参 考 文 献

- 1 刘仁庆编著. 纤维素化学基础. 北京：科学出版社，1985
- 2 高洁，汤烈贵主编. 纤维素科学. 北京：科学出版社，1996.
- 3 历宝，白文英，王继勋编著. 硝化纤维素化学工艺学. 北京：国防工业出版

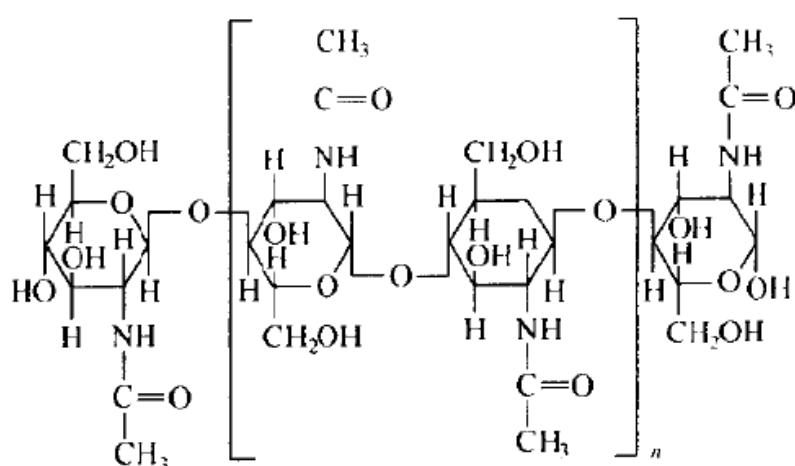
- 社, 1982
- 4 许冬生编. 纤维素衍生物. 北京: 化学工业出版社, 2001
 - 5 蒋挺大编著. 木质素. 北京: 化学工业出版社, 2001
 - 6 A. 皮齐主编. 木材胶粘剂化学与工艺学. 史广兴等译. 北京: 中国林业出版社, 1992
 - 7 严瑞暄主编. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998
 - 8 王平, 许正刚, 胡云霞. 水媒法生产高粘 CMC 的工艺方法探讨. 纤维素醚工业, 2001, 9 (4): 16
 - 9 魏建华, 宋艳茹. 木质素生物合成途径及调控的研究进展. 植物学报, 2001, 43 (8): 771
 - 10 陈春林. 羧甲基纤维素钠 (SCMC) 在牙膏工业中的应用. 纤维素醚工业, 2001, 9 (2): 9
 - 11 潘翔. AD-1 型平印胶的研制. 粘合剂, 1989, (4): 37
 - 12 陈春林. 纸张涂布用羧甲基纤维素钠 (SCMC) 制备及其应用. 纤维素醚工业, 2001, 9 (4): 7
 - 13 周锐. 辅助胶粘剂对涂布性能的影响. 广东造纸, 1998, (1): 21
 - 14 王平, 董宏生, 许正刚. 烟草专用 CMC 的应用研究. 纤维素醚工业, 2001, 9 (1): 17
 - 15 谢文胜. 正交试验研制改性聚乙烯醇缩醛胶. 天津化工, 1995, (4): 4
 - 16 任东. 羧甲基纤维素的新应用. 化工时刊, 1994, (4): 19
 - 17 黄合. 羟丙基甲基纤维素的速溶方法. 中成药, 1995, 17 (2): 3
 - 18 黄胜炎. HPMC 在新剂型开发中的应用. 中国药学杂志, 1990, 25 (1): 6
 - 19 李冠忠, 张卫国, 徐斌. 羟丙基甲基纤维素在复方氯唑沙宗片中的应用. 现代应用药学, 1996, 13 (4): 24
 - 20 李艳华. 羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 在盐酸洛美沙星片生产中的应用. 锦州医学院学报, 2001, 22 (1): 22
 - 21 姬静, 郭圣荣, 方晓玲. 乙基纤维素在药物制剂中的应用. 中国医药工业杂志, 2000, 31 (2): 89
 - 22 王文刚, 崔光华, 傅宏义. 离心制粒工艺制备微晶纤维素空白微丸的研究. 解放军药学学报, 2002, 18 (5): 268
 - 23 包泳初, 陈庆华, 刘伟伦等. 挤出滚圆法制备药用微丸 II: 制备工艺. 中国医药工业杂志, 1999, 30 (1): 18
 - 24 杨维生, 侯永发, 李淑秀. 电焊条用微晶纤维素的研制与应用. 精细化工, 1995, 12 (1): 44
 - 25 吴自强. 甲基纤维素性能与应用. 化学建材, 1995, 11 (3): 111
 - 26 吴自强, 吴昱. 羟乙基纤维素合成与应用. 化学建材, 1995, 11 (6): 252

- 27 赵卫国, 俞永涵, 钱翠英等. 墙地砖胶粘剂的研制. 粘接, 2001, 22 (2): 15
- 28 郝喜才, 姬学亮. 醇醛-脲醛复合氧化纤维素胶泥粘合剂的研制. 化学工程师, 2000, (6): 24
- 29 黄冬根, 黄志桂. 木质素粘合剂的研制状况及发展趋势. 粘接, 1992, 13 (4): 13
- 30 余权英, 蔡宏斌. 以化学改性木材为骨架的胶粘剂. 粘接, 1997, 18 (5): 23
- 31 余权英, 蔡宏斌. 乙基化木材-双酚 A 型环氧树脂胶粘剂的研究. 粘接, 1998, 19 (4): 1
- 32 杨佩璋. 用树皮生产的粘结剂. 世界发明, 1994, 17 (3): 16
- 33 刘启明, 薛松, 冯辉明. 花生壳制木材用胶粘剂的研究. 中国胶粘剂, 1994, 3 (3): 17

第 5 章 甲壳素类胶黏剂

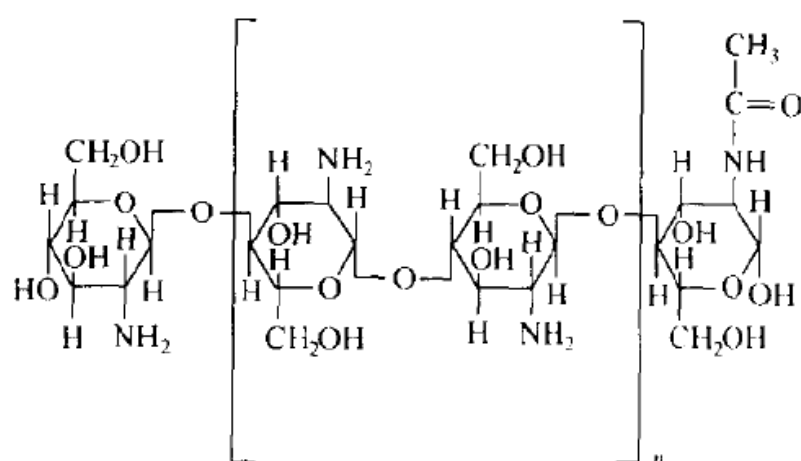
5.1 概述^[1~3]

甲壳素 (chitin) 中文也叫甲壳质、几丁、几丁质、蟹壳素、明角壳蛋白, 甚至叫壳多糖, 本书中一律称为甲壳素。甲壳素是一种天然有机高分子多糖, 由 *N*-乙酐-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键形式连接而成的多糖, 也就是 *N*-乙酐-D-葡萄糖胺的聚糖。其结构式为



甲壳素糖基上的乙酰基可用强碱水解或酶解脱去一部分或 90% 以上, 这种多糖叫壳聚糖或甲壳胺 (chitosan), 也叫脱乙酰甲壳素。关于壳聚糖的概念并不是很严密的, 如脱乙酰度 50% 左右的叫壳聚糖, 全部脱乙酰基的也叫壳聚糖。有人认为可以把能溶解 1% 盐酸或乙酸的可溶性甲壳素称之为壳聚糖。从结构式可以看出, 如果将糖基上的乙酰氨基 ($\text{CH}_3\text{CONH}-$) 或氨基 ($\text{H}_2\text{N}-$) 换成羟基 ($-\text{OH}$), 则便是纤维素。因此, 甲壳素、壳聚糖与纤维素有着许多类似之处。

壳聚糖能溶于低酸度水溶液中, 所以也叫可溶性甲壳素, 而甲壳素无此溶解性, 也叫不溶性甲壳素。壳聚糖因含有游离氨基, 能



结合酸分子，是天然多糖中惟一的碱性多糖，因而具有许多特殊的物理化学性质和生理功能。我们通常说的甲壳素，在大多数情况下就是指壳聚糖，在应用中也大都是壳聚糖。

甲壳素是一种天然有机高分子多糖，广泛分布于自然界中^[1]。它的分布大致有下述几方面。

① 节肢动物 主要包括甲壳纲（如虾、蟹等，含甲壳素高的达58%~85%）、昆虫纲（如蝗、蝶、蚊、蝇等甲壳素含量为20%~60%）、多足纲（如马陆、蜈蚣等）、蛛形纲（如蜘蛛、蝎、蜱、螨等甲壳素含量有的达4%~22%）。

② 软体动物 主要包括双神经纲（如石鳖）、腹足纲（如鲍、蜗牛）、掘足纲（如角贝）、瓣鳃纲（如蚌）、头足纲（如乌贼、鸚鹉）等，甲壳素含量为3%~26%。

③ 环节动物 包括原环虫纲（如角蜗虫）、毛足纲（如沙蚕、蚯蚓）和蛭纲（如蚂蟥）三纲，有的含甲壳素极少，高的含有20%~38%。

④ 原生动物 简称原虫，也叫单细胞动物，包括鞭毛虫纲（如锥体虫）、肉足虫纲（如变形虫）、孢子虫纲（如原虫）、纤毛虫纲（如草履虫）等，含甲壳素较少。

⑤ 腔肠动物 包括水螅虫纲（如水螅、筒螅等）、钵水母纲（如海月水母、海蜇、霞水母等）和珊瑚虫纲等，一般含甲壳素很少，但有的可达3%~30%。

⑥ 海藻 主要是绿藻，含少量甲壳素。

⑦ 真菌 包括子囊菌、担子菌、藻菌等，含甲壳素从微量到45%不等，只有少数真菌不含甲壳素。

⑧ 动物的关节、蹄、足的坚硬部分以及动物肌肉与骨接合处均有甲壳素存在。蚕蛹的壳中甲壳素也不少。

甲壳素在同种动物的不同部位含量也不同。Shahidi F 等对蟹壳的不同部位进行测定得出甲壳素占干重百分比为：背部，18.70%；螯部，23.70%；腿部，32.25%；肩部，26.90%；肢体末端，27.91%。

甲壳素蕴藏量在地球上的天然有机高分子物质中占第二位，仅次于纤维素，估计年产量达1000亿吨。但直到1811年才被法国一位研究自然科学史的 H. Braconnot 发现，当时他用水、乙醇和稀碱反复处理蘑菇，最后得到一些呈纤维状的白色残渣，就把它当作一种纤维素，并命名为 *Fumigine*，意即真菌纤维素。1823年另一位法国科学家 A. Odier 从甲壳昆虫的翅鞘中分离出同样的物质。他没有进一步化验此物质中是否含有氮，认为此物质是一种新型纤维素，命名为 chitin（甲壳素）。1843年法国的 A. Payen 发现 chitin 与纤维素不同。同年，法国人 J. L. Lassaigne 发现 chitin 中含有氮，从而证明 chitin 不是纤维素。1878年 G. Ledderhose 用盐酸水解 chitin 得到氨基葡萄糖和乙酸。1859年，法国人 C. Rouget 将 chitin 放在浓 KOH 溶液中煮沸，洗净后可溶于有机酸中。1894年，F. Hoppe-Seiler 把这种化学修饰过的 chitin 叫做 chitosan（壳聚糖）。以后100多年，对它们的研究时断时续，直到20世纪50年代才对甲壳素的化学结构、性质和制造方法有了较透彻的了解。1934年在美国首次出现了关于制备壳聚糖的专利和甲壳素和壳聚糖、壳聚糖纤维的专利，并在1941年制备出了壳聚糖人造皮肤和手术缝合线。

甲壳素资源丰富，同时具有良好的化学物理性质：能拉丝、成膜、制粒，能通过化学改良物化性能，能和多种物质（如胆固醇、脂肪、金属离子、蛋白质、肿瘤细胞等）结合，无毒，具有生物可溶性，因此可以应用于许多领域。20世纪60年代以来对甲壳素及

其衍生物的研究开发变得十分活跃,尤其是近十几年来研究工作更深入广泛,为此曾先后召开过几次专题国际会议,发表了大量的专利和研究论文。在此特别提出 R. A. A. Muzzarelli 对甲壳素和壳聚糖的研究作出的巨大贡献。他的研究涉及到了甲壳素和壳聚糖的各个方面,发表的有关论文超过百篇,是任何一个甲壳素研究者无法比及的。他出版了 3 本甲壳素和壳聚糖专著,发起并主持了 1977 年在美国召开的第一届甲壳素和壳聚糖国际会议,以后每两年召开一次的国际会议也几乎由他与别人共同主持。世界壳聚糖的生产国有日本、美国、德国、法国、印度等国家,日本和美国对此更重视,已大规模地生产甲壳素和壳聚糖。目前应用的领域涉及农业、纺织、印染、造纸、医药、食品、化妆品、水处理等,前景十分广阔。据估计,现在日本每年由甲壳素和壳聚糖生产的产品在 70 亿美元以上。日本的甲壳素和壳聚糖有 70% 用于生产食品和食品添加剂,20% 用于生产各种药物和药品,5% 用于生产絮凝剂,剩下的主要是生产化妆品及其他一些化学品。甲壳素在化妆品领域中需求已呈快速增长之势。1998 年日本产量为 800 吨,美国为 700 吨,美国和日本的年用量为 3000 吨,其中 50% 需进口。近年来,美国主要用于从事药物的开发和生产,这几年出现了几十种壳聚糖减肥药,而且生产数量较大。近来欧美国家对低聚甲壳素和低聚壳聚糖表现出了极大的兴趣,这应该说是一个新动向。

我国是从 20 世纪 50 年代开始对甲壳素的制备和应用进行研究。1958 年首先将可溶性甲壳素代替涂料印花成膜剂阿克拉明应用于印染工业,开始工业生产甲壳素。进入 20 世纪 90 年代后在江、浙、闽、鲁等沿海虾、蟹集中地已经建起了小规模甲壳素提取厂。国内年产最高量仅数百吨,主要生产厂有江苏金盛集团、浙江玉环号化工厂、江苏太仓县三新化工厂、福建师大校办厂、上海试剂二厂等,其中江苏金盛集团已发展成为国内最大的甲壳素生产和销售基地,由于已获得了产品进出口自主经营权,产品已销往世界各地。从 20 世纪 80 年代中期开始,国内逐渐有大专院校和科研单位开展甲壳素和壳聚糖的研究并渐成气候,科技刊物发表甲壳素

和壳聚糖方面的综述文章和研究报告也越来越多。天津纺织工学院在 20 世纪 80 年代中期就培养从事壳聚糖膜研究的研究生，这可能是我国最早培养的甲壳素、壳聚糖方面的硕士。20 世纪 90 年代是我国甲壳素、壳聚糖研究和开发的全盛时期，到 20 世纪 90 年代中期，全国有上百家大专院校和科研单位投入到甲壳素和壳聚糖研究及开发中来，每年有数十篇文章发表，新产品也开始出现。20 世纪 90 年代也正是日本和美国对甲壳素和壳聚糖产品大力开发的时期，他们所需原料是在中国采购，这样就促进了我国甲壳素和壳聚糖的生产发展，中国成了甲壳素和壳聚糖的生产大国和出口大国。世界上使用的甲壳素和壳聚糖，有一半以上产自中国。因此，甲壳素的生产与研究工作在我国起步较早，但以后落后于国际水平。国内甲壳素生产资源丰富，应加速壳聚糖生产技术的开发，促进系列化、规模化，使它成为国民经济的支柱产业，会具有极大的发展潜力。近几年在这一领域的研究开发又趋活跃，国家八五攻关、星火计划均列入了有关研究项目。在各方的不懈努力下我国会出现一个以甲壳素和壳聚糖为原料生产新产品和改造老产品的新兴产业。

5.2 甲壳素类的性能

5.2.1 甲壳素类的结构

甲壳素在体内的生物合成，与其他多糖一样，都是一个相当复杂的生物化学过程。它采取的是葡萄糖、6-磷酸果糖和 6-磷酸葡萄糖胺的代谢途径。甲壳素的生物合成有两种描述：一种是多糖的形成，是通过糖核苷酸的途径，甲壳素合成酶是由游离的 *N*-乙酰葡萄糖胺活化的；另一种是由低聚甲壳素（甲壳素糊精）活化及由二价阳离子激活。反应的底物是 UDP-*N*-乙酰葡萄糖胺，产物主要是甲壳素，也还有些 *N*-乙酰葡萄糖胺的二糖，说明这种二糖体是甲壳素的聚合单体。

甲壳素是甲壳类动物外壳的结构材料，既有生理作用，又有保护机体防止外来机械冲击；同时，还具有吸收高能辐射的性能。在真菌的细胞壁中，甲壳素与其他多糖相连；在动物体内，则是与蛋

白质结合成糖蛋白。许多研究工作表明，虾、蟹壳中的甲壳素与蛋白质是共价结合，以蛋白聚糖的形式存在的，同时伴生着碳酸钙。除了这三种主要成分外，还有糖类和少量的镁盐及少量的色素（虾红素、蟹红素）。

林瑛和林瑞洵利用电子显微镜对梭子蟹壳中的甲壳素、蛋白质和无机盐三者的形态及存在关系进行了观察研究。实验结果表明：可认为甲壳素在壳体中呈纤维状互相交错或无规的网络结构，并平行于壳面分层生长；蛋白质以甲壳素为骨架，沿甲壳素层以片状生长；无机盐呈蜂窝状多孔的结晶结构，充填在甲壳素与蛋白质组成的层与层之间的空隙中。甲壳素与蛋白质之间共价结合以糖蛋白的形式存在。

甲壳素是以 *N*-乙酰葡萄糖胺糖残基形成的长链高分子化合物，由于链的规整性大和具有刚性，并可形成分子内和分子间很强的氢键，所以，这种分子结构有利于晶态形成。甲壳素和纤维素的区别，在于前者的结构单元在 C_2 位置上有一个 CH_3CONH- ，而后者为 $HO-$ ，所以有许多相似之处。正因为甲壳素有较高的结晶度，所以可以制成强度较高的纤维材料和膜材料。1963 年 Rudall 根据 X 衍射光谱提出了甲壳素存在着 α 、 β 、 γ 三种晶型。 α 甲壳素具有紧密的组成，由两条反向平行的糖链组成； β 甲壳素是由两条同向平行的糖链组成；而 γ 甲壳素是由三条糖链组成，两条同向，一条反向。 α 甲壳素主要存在于节肢动物的角质层和某些真菌中，结晶比较稳定。 β 甲壳素存在于昆虫、海藻及乌贼类甲壳中，分子间的氢键较 α 型的少，所以稳定性较差。 β 甲壳素在 6 mol/L 的盐酸中会变成 α 甲壳素，这说明 α -甲壳素对酸最稳定。所有三种甲壳素在沸腾的 5% NaOH 中都是稳定的。

甲壳素存在的三种晶型决定了它有不同的功能。在植物体中，它与纤维素密切相关；在动物体中，它与胶原密切相关。 α 甲壳素通常与矿物质沉积在一起，形成坚硬的外壳； β 甲壳素和 γ -甲壳素与胶原蛋白相联结，表现出一定的硬度、柔韧性和流动性，还具有与支承体不同的许多生理功能，如电解质的控制和聚阴离子物质的

运送等。

甲壳素与其他多糖一样，其分子链也是以螺旋形存在。X射线衍射照片给出的螺距为 0.515nm。1965 年 Bouligand 提出了甲壳素的螺旋结构模型。按照这个模型，微纤维在每个螺旋平面中是平行排列的，同时平面平行于角质层的表面，一个一个的平面绕自身的螺旋轴旋转。后来有不少人对这个模型提出了修正。经过许多研究工作证明，甲壳素与蛋白质一样，有一级、二级、三级和四级结构层次。一级结构就是线性链中 β 1,4-糖苷键连接 N-乙酰氨基葡萄糖残基的顺序，不涉及任何次级的相互作用。甲壳素是以 β 1,4-甲壳二糖残基作为重复单位形成的。二级结构是指骨架链间以氢键结合所形成的各种聚合体。二级结构只关系到甲壳素分子主链的构象，不涉及侧链的空间排布。三级结构是指由重复顺序（二糖单位）的一级结构和非共价相互作用造成的有序二级结构导致空间有规则而粗大的构象。四级结构是指长链间非共价结合形成的聚集体。

壳聚糖同甲壳素一样，具有复杂的双螺旋结构，也存在四级结构。壳聚糖由氨基葡萄糖缩合而成，基本组成单位是氨基葡萄糖，基本结构单元是壳二糖。大分子链上分布着许多羟基、氨基，还有一些 N-乙酰氨基，因此可形成各种分子内和分子间的氢键。这些氢键的存在和分子的规整性，使壳聚糖分子容易形成结晶区。它的结晶度与其脱乙酰度有很大关系。

5.2.2 甲壳素类的物理性质

5.2.2.1 甲壳素类的一般性质

甲壳素是白色或灰白色无定形、半透明固体，相对分子质量因原料不同而有数十万至数百万，不溶于水、稀酸、稀碱、浓碱、一般有机溶剂，可溶于浓的盐酸、硫酸、磷酸和无水甲酸，但同时主链发生降解。

壳聚糖也是白色无定形、半透明、略有珍珠光泽的固体，因原料不同和制备方法不同，相对分子质量也从数十万至数百万不等，不溶于水和碱溶液，可溶于稀的盐酸、硝酸等无机酸和大多数有机

酸，不溶于稀的硫酸、磷酸。在稀酸中，壳聚糖的主链也会缓慢水解，溶液的黏度逐渐降低，所以壳聚糖溶液一般是随用随配。壳聚糖有很好的吸附性、成膜性和通透性、成纤性、吸湿性和保湿性。

甲壳素、壳聚糖的理化性质见表 5-1。

表 5-1 甲壳素、壳聚糖的理化性质

特性参数	甲壳素	壳聚糖
聚合度	600~1800	600~1800
分子式	C ₆ H ₁₃ O ₅ N	C ₆ H ₁₁ O ₄ N
含氮量/%	6~7	7~9.5
脱乙酰度/%	10	80~90
含湿量(自然干燥)/%	2~10	2~10
黏度/mPa·s	不溶	250~2500 (在 1%乙酸溶液中浓度为 1%)
透光率/%	14.2 (在 HCl 中)	

壳聚糖的质量常以脱乙酰度、溶解度、溶液黏度、色泽、灰分等来衡量。由于生产工艺不同，壳聚糖的质量有很大的差别，工业用壳聚糖的脱乙酰度一般在 75% 以上。国外根据溶液的黏度（1% HAc 中 1% 的浓度）分为低、中、高黏度 3 种规格：

- 高黏度 >1000 mPa·s；
- 中黏度 100~200 mPa·s；
- 低黏度 25~50 mPa·s（在 2% HAc 中含 2% 的壳聚糖）。

质量好的壳聚糖在密闭、室温、干燥的条件下是稳定的，但质量差的产品，在一般贮存条件下会分解，特别在潮湿、高温或暴露在光线（200~240 nm 更甚）下分解更快。壳聚糖质量指标示例见表 5-2 及表 5-3。

表 5-2 江苏省南通市地方标准壳聚糖质量指标

指 标	低黏度壳聚糖	高黏度壳聚糖
外观	白色或微黄色片状物	白色或微黄色片状物
黏度	≥3.92 E ₂₀	0.2 Pa·s
氨基含量/%	≥65	40~60
水分/%	≤14	10
不溶物/%	≤2	2

注：测定温度为 20℃，浓度为 1%。

表 5-3 日本企业标准壳聚糖质量指标

指 标	1 号壳聚糖	2 号壳聚糖	指 标	1 号壳聚糖	2 号壳聚糖
外观	浅褐色粉末	浅黄色粉末	水分	10%以下	12%以下
吸湿性	几乎不吸湿	几乎不吸湿	黏度 /Pa·s	0.1~0.5	0.1~0.3
粒度	3.5 mm 以下	3.5 mm 以下	溶解性	可溶于稀酸	可溶于水
表观密度	约 0.2	约 0.2	保存性	稳定	慢慢变质

注：测定温度为 20℃，浓度为 0.5%。

5.2.2.2 甲壳素类的溶解性和溶液性质

甲壳素分子间具有强烈的氢键作用，几乎不溶于常用的有机溶剂、水、稀酸、稀或浓碱。因此，尽管对甲壳素研究了 100 多年，但它的溶液性质的研究还是近 20 年来的事。1975 年 Capozzo 报道了六氟异丙醇和六氟丙酮的 1.5 水合物可以作甲壳素的溶剂，并用 2.0% 和 1.4% 的甲壳素溶液分别制备了膜。在 1975 年 Austin 发现氯代醇与无机酸的水溶液或某些有机酸的混合液是甲壳素的有效溶剂，无论是天然的甲壳素，还是强烈粉碎的甲壳素粉末或是晶型的都能溶解。由这些溶剂配制的甲壳素溶液，黏度相对来说较低，在室温或缓缓升温时溶解较快，水解相对来说也较慢。可用的氯代醇包括氯乙醇、氯异丙醇、 α -氯丙醇和 3-氯-1,2-丙二醇。常用的是氯乙醇，当然氯丙醇也可选用。这些溶剂的选择，主要考虑甲壳素的溶解速度、甲壳素在溶液中的降解速度、酸的黏度和甲壳素溶液的黏度。1977 年又报道了酰胺与氯化锂组成的复合溶剂。此种混合溶剂为甲壳素的一种比较优良的溶剂。表 5-4 是目前所能用于甲壳素的溶剂。

壳聚糖可在稀酸中溶解。这样就可以研究壳聚糖的一系列溶液的性质，以及适应诸多方面的应用。但对酸性溶液是不稳定的，易发生降解。遇到碱性溶剂，壳聚糖就会立即形成凝胶。此外不能在有机溶剂中溶解，更是给研究和应用带来许多困难。主要原因为壳聚糖分子本体仍有立构规整性和较强的分子间氢键。壳聚糖最常用的溶剂是低浓度的无机酸或某些有机酸，如盐酸、甲酸、乙酸、10% 柠檬酸和乳酸等。Hayes 等人将壳聚糖的有机酸溶剂体系分成

表 5-4 甲壳素在二元溶剂中的溶解度

有机溶剂	卤代醋酸				有机溶剂	卤代醋酸			
	TCA	DCA	MCA	AcOH		TCA	DCA	MCA	AcOH
CH ₂ Cl ₂	○	△	×	×	ClCH ₂ CH ₂ OH	×			
CHCl ₃	○	×	×		ClCH ₂ CHCl ₂	△			
CCl ₄	△	×	×		(CH ₃) ₂ SO	△			
ClCH ₂ CH ₂ Cl	○	×			邻氯苯酚	△			
BrCH ₂ CH ₂ Br	○	○	×						

注：1. ○，24 h 内能溶；△，膨胀，几天内能溶；×，不溶。

2. 卤代乙酸含量为 35%（质量），MCA、DCA 和 TCA 分别为一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸。

四种类型：①形成弱的非牛顿溶液的溶剂。此类溶剂包括 2 mol/L 的乙酸、柠檬酸、甲酸、羟基乙酸、乳酸、马来酸、丙二酸和酒石酸的水溶液；②形成的溶液有一定的黏度界限，但又是非牛顿溶液的溶剂，此类溶剂的代表是 2 mol/L 二氯乙酸和 10% 草酸；③形成的溶液初期黏度和溶解度较大，但总的溶解度较低，此类溶剂有 0.041 mol/L 苯甲酸、0.36 mol/L 水杨酸和 0.052 mol/L 对氨基苯磺酸；④形成的溶液黏度取决于壳聚糖体系，此类溶剂具有代表性的是二甲基甲酰胺、二甲亚砷、乙胺等。

壳聚糖的溶解度因不同条件而有差别。

① 脱乙酰度 脱乙酰度越高，分子链上的游离氨基越多，离子化强度越高，也就越易溶于水，反之，脱乙酰度越低，溶解度越小。

② 分子量 壳聚糖在分子内和分子间形成许多强弱不同的氢键使得分子链彼此缠绕在一起且比较僵硬，因此分子量越大，缠绕越厉害，溶解度越小。在实验中可以观察到，当酸浓度甲壳素与碱的反应和体积相同，样品量一样，样品的脱乙酰度也相同，分子量高的壳聚糖比分子量低的样品溶解得慢，溶解度也要小一些。相对分子质量小于 8000 的壳聚糖可直接溶解于水中而不必借助于酸的作用。

③ 酸的种类 另外，加热和搅拌能促进壳聚糖的溶解，但同

时也伴随着壳聚糖的少量降解，如果温度高，时间长，酸浓度大，搅拌太激烈，则壳聚糖分子链降解更厉害。

壳聚糖溶解后成为一种高聚物溶液，具有一定的黏度，溶液的浓度越高或分子量越高，黏度越大。此外，壳聚糖溶液因脱乙酰度、酸的种类、pH 值、浓度、温度及溶液中离子强度不同而表现出不同的黏度。一般而言，浓度达到 5% 已成为一种极稠的像凝胶一样的弹性体，再提高浓度就非常困难。

壳聚糖溶液的稳定性在使用中特别重要。壳聚糖分子中存在缩醛结构对酸是不稳定的。因此在酸性溶液放置过程中，会发生酸催化的水解反应，壳聚糖分子的主链不断降解，黏度越来越低，分子量逐渐降低，最后被水解成寡糖和单糖。即使小心配制壳聚糖溶液，采取一些办法使之几乎没有游离酸存在，放置较长时间也会发生这种水解。正因为这个原因，要求壳聚糖溶液现用现配。

5.2.3 甲壳素类的化学性质

甲壳素的溶解性能限制了它的应用，但对它分子之中的羟基和氨基进行化学改性，可以改良其溶解性能和物化性质。对壳聚糖化学性质的研究是认识壳聚糖的本质，开发产品的重要基础。研究壳聚糖的化学反应有两个重要的目的：一是解决它在水中或有机溶剂中的溶解性；二是获得性能很好甚至是独特性能的产品。

壳聚糖分子链的糖残基上既有羟基又有氨基，因此酰化反应既可在羟基上发生，也可在氨基上发生。甲壳素的乙酰氨基，虽然已是酰氨基，但氮原子上的一个氢还有一定的活性，在适当的条件下也能发生反应。

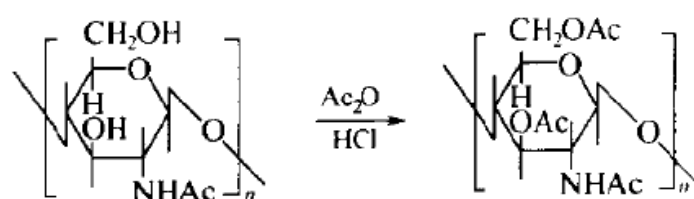
甲壳素和壳聚糖的糖残基有两种羟基，一种是 C_6-OH ，为一级羟基；另一种是 C_3-OH ，为二级羟基。另一方面，在壳聚糖的糖残基上氨基活性又比一级羟基的活性大一些。当然，这只是壳聚糖本身的三种官能团比较而言，酰化反应究竟先在哪个官能团上发生，还与反应溶剂、酰化试剂的结构、催化剂、反应温度等因素有关。还要指出的一点是，酰化反应往往得不到单一的酰化产物，既发生 N -酰化又同时发生 O -酰化。

5.2.3.1 C₆—OH 上的反应^[5~7]

组成甲壳素的 *N*-乙酰葡萄糖胺残基，有两个活性羟基，一个是 C₆—OH；另一个是 C₃—OH。C₆—OH 既是一级羟基，在空间构象上来说，又可以较为自由地旋转，位阻也小；而 C₃—OH 即是二级羟基，又不能自由旋转，空间位阻也大一些，所以一般情况下，C₆—OH 的反应活性比 C₃—OH 大。甲壳素和壳聚糖有许多反应是发生在 C₆—OH 上。

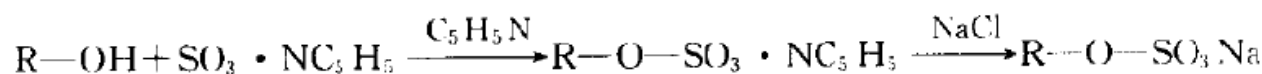
(1) 羧酰化反应

早在 1935 年，Schorigin 和 Hait 就研究了甲壳素的乙酰化反应。甲壳素用氯化氢作催化剂，在乙酸酐中反应 10 天得到了甲壳素的乙酸酯，但由于反应时间太长，发生了甲壳素的分解。Nishi 等系统地研究了用甲磺酸和高氯酸代替氯化氢作催化剂以及从碱化甲壳素、碱糊甲壳素和部分乙酰化的甲壳素来制备甲壳素乙酸酯的方法。



(2) 酯化反应

甲壳素或壳聚糖的羟基（尤其是 C₆—OH）可与硫酸发生酯化反应得到硫酸酯。此反应从 1954 年到现在一直有人在进行研究，其目的是想制备出抗血凝的肝素代用材料。1954 年 Jones 用三氯化硫与吡啶、二氧六环和 *N,N*-二甲基苯胺与甲壳素反应，生成了甲壳素硫酸酯：

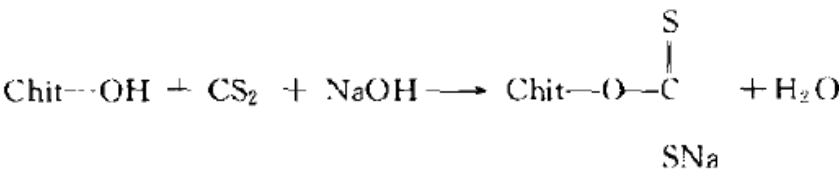


副产物是吡啶盐酸盐，可以过滤除去，可反复使用。

另一种方法是在二氯乙烷中用氯磺酸处理甲壳素也得到了甲壳素硫酸酯。壳聚糖也可用其甲酸盐、乙酸盐、高氯酸盐、硝酸盐、盐酸盐或氢溴酸盐溶于甲酰胺中，然后加入冷却的氯磺酸进行搅拌得到壳聚糖多硫酸酯，而且是高游离氨基含量的产物。如果把壳聚糖盐的甲酰胺溶液加到热的吡啶或氯磺酸中，反应在 80℃ 下进行，

则得到的壳聚糖硫酸酯中游离氨基含量较低，说明在硫酸化时，氨基也发生了反应。1956 年 Upjohn 公司提出了壳聚糖硫酸化的一个新专利：将壳聚糖用亚硫酸酐和硫酸酐的混合物在无水条件下处理，用钡离子溶液沉淀，再用碳酸钠转化成钠盐。目前常用硫酸酯化试剂为氯磺酸/吡啶、浓硫酸、发烟硫酸、 SO_3 /吡啶、 SO_3/SO_2 、 SO_3/DMF 等。

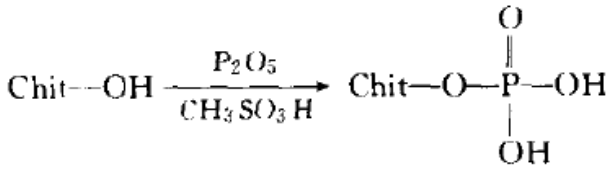
甲壳素亦与纤维素一样，可用碱处理后与二硫化碳发生复杂的反应而形成黄原酸酯：



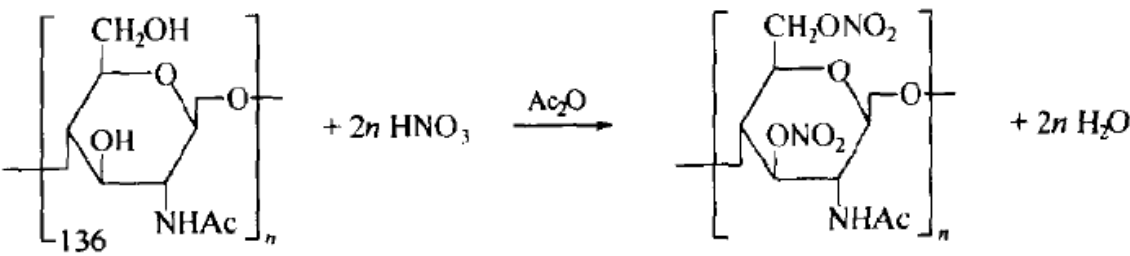
注：Chit 指代甲壳质。

甲壳素黄原酸酯实际上又是一种黄原酸盐，还可继续发生一些反应。

甲壳素和壳聚糖也能形成磷酸酯。这些产物具有水溶性，耐热性，有很强的吸附重金属离子的能力，尤其是能捕集海水中的铀，因而是一类重要的衍生物。



纤维素的硝酸酯（即硝化纤维素）是人们所熟知的。甲壳素和壳聚糖也能像纤维素一样用硝酸或硝酸和其他无机酸组成的各种混合酸，氮的氧化物等使之硝化成硝酸酯：



硝酸甲壳素最早是在 1907 年由 Furth 和 Scholl 制备出来的，后来又出现了几篇硝化甲壳素的研究报告，1958 年 Wolfrom 等人

制备了硝化壳聚糖。甲壳素的硝化可在发烟硝酸和乙酸酐中进行。壳聚糖的硝酸酯是不稳定的，可将其制成盐后提高其稳定性。

(3) 醚化反应

甲壳素和壳聚糖的羟基还可与烃基化试剂反应生成醚，如甲基醚、乙基醚、苄基醚、羟乙基醚、氰乙基醚、羧甲基醚等，使之改善溶解性或赋予另外的特性，开发出新的用途。

① *O*-烃基化 烃基醚是指甲壳素或壳聚糖的羟基发生 *O*-甲基化、*O*-乙基化及 *O*-苄基化反应，不包括 *N*-烷基化反应。

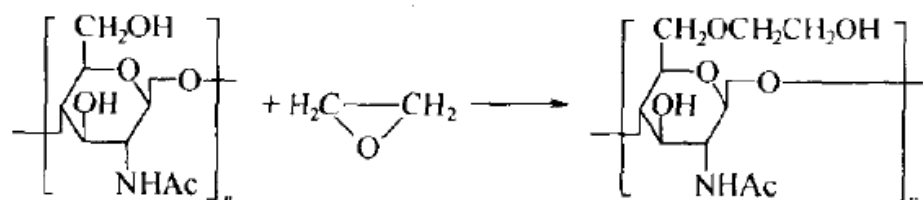
甲壳素在 NaOH 介质中可与硫酸二甲酯发生甲基化反应，生成甲壳素的单甲基醚，可溶于冷水而不溶于热水，可用作印花浆料，遇电解质如硫酸盐、纯碱、保险粉、拉开粉、鞣酸等即沉淀。用碱化甲壳素与氯乙烷作用，可生成甲壳素的乙基醚，产物易溶于有机溶剂，不熔融，在空气中于 180~190 °C 分解，在真空中的分解温度是 200~210 °C。在反应中，发现乙酰氨基遭到部分破坏，有些乙酰基从氨基上断裂下来。甲壳素的醚化反应，一般是先将甲壳素与浓碱制成冻结的碱化甲壳素，直接分散到卤代烷中，在 12~14 °C 下慢速搅拌 24 h，此后用稀乙酸中和沉淀，过滤，在空气中干燥，再用乙醇、水、乙醇依次充分洗涤，最后用丙酮脱水，干燥，即得产物。卤代烷的用量是糖残基摩尔数的 10 倍。取代度与卤代烷的用量没有相对应的关系。

壳聚糖可在碱性介质中与硫酸二甲酯反应生成甲基醚：将 38 g 壳聚糖溶于 1000 ml 的 1 mol/L HCl 中，慢慢加入 500 g 粒状 NaOH，搅拌至形成浓浆糊状的悬浊液，加入 500 ml 水，继续搅拌，在 1 h 内加入 200 ml 冷却的硫酸二甲酯，再继续搅拌 8 h，之后再用 8 h 小心地、间断地补加 40 g NaOH 和 40 ml 硫酸二甲酯，再搅拌 48 h，然后用浓盐酸中和，在水中透析 4 天，浓缩至最小体积，冰冻干燥，得到 36 g 壳聚糖甲基醚，取代度为 29%。产物主要是羟基取代，生成醚，也有少量氨基取代，生成 *N*-甲基壳聚糖。

② *O*-羟乙基化和羟丙基化 羟乙基甲壳素是甲壳素的一种重要衍生物，工业上有许多用途，如用作纺织的上浆剂、塑料的增塑

剂、乳胶的稳定剂、织物的洗涤剂等。

羟乙基甲壳素的制备一般是由碱化甲壳素与环氧乙烷或氯乙醇在碱性介质中进行的：

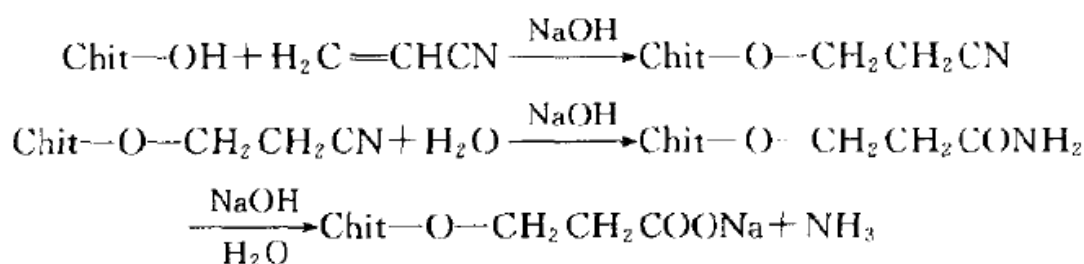


用环氧丙烷处理壳聚糖，可以得到壳聚糖的 *O*-羟丙基衍生物^[8]，但同时也发生部分 *N*-羟丙基化。为了避免在壳聚糖的氨基上发生羟丙基化，可以用甲壳素先与环氧氯丙烷反应，然后再脱乙酰基。

③ *O*-羧甲基化和羧乙基化 羧甲基纤维素是一种广泛使用的材料，甲壳素也能像纤维素一样进行羧甲基化，由于制造成本高限制了它的应用。羧甲基甲壳素是由碱化甲壳素与一氯乙酸反应得到的，用一氯丙酸可相应得到羧丙基甲壳素。

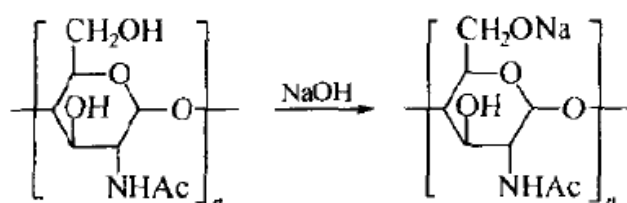
羧甲基甲壳素是个吸湿性很强的物质，干燥状态也含有 16% 的水，如果暴露在 100% 相对湿度的大气中则几天就会吸水 107%。

④ *O*-氰乙基化 甲壳素和壳聚糖都可在碱性条件下与丙烯腈发生 *O*-氰乙基化，生成氰乙基醚。同时伴随着各种副反应：



(4) 与碱反应

$\text{C}_6\text{-OH}$ 醇羟基虽然比小分子醇的羟基活性要小得多，但也能与浓的强碱反应生成碱甲壳素：



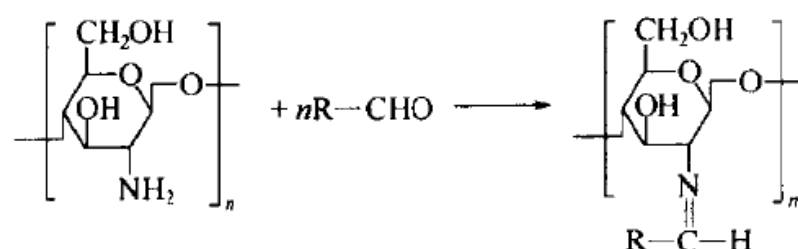
碱与甲壳素生成碱甲壳素的反应是很重要的反应。这样能使甲壳素分子活化，从而易与许多化合物反应，如二硫化碳、环氧乙烷、一氯乙酸和二甲亚砷等，从而产生相应的衍生物，扩大了甲壳素的使用范围。用大量的水溶解并稀释碱甲壳素，可回收甲壳素，当然亦可用稀酸来分解碱甲壳素而达到回收的目的。

5.2.3.2 RHN—上的反应

甲壳素乙酰氨基 N 上的一个 H 是稳定的，但在一些强烈的条件下也能发生取代反应。壳聚糖的氨基属于一级氨基，N 上的 H 较活泼，能发生许多反应。

(1) 席夫碱 (Schiff's base) 的形成

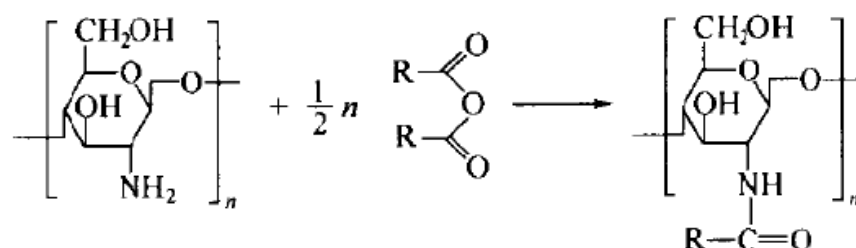
壳聚糖可在中性介质中与芳香醛或脂肪醛反应生成席夫碱：



这个反应在壳聚糖的研究和应用中是很有用的：一方面，可用于保护氨基，进行 O-取代反应，O-衍生物制备好后，可以方便地将保护基脱掉；另一方面，由一些特殊的醛形成的席夫碱，如戊二醛，可用于固定化酶。此外，用氰硼化钠可将席夫碱还原，从而得到一系列很有用的衍生物。

(2) N-酰化

1930 年，Karrer 和 White 发现羧酸酐在高温下与壳聚糖能发生剧烈的反应，形成 N-酰化衍生物：

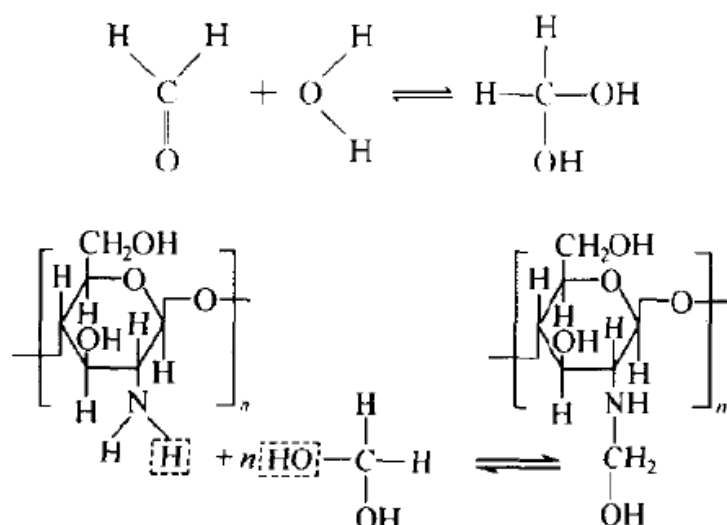


N-酰化作用的用途：一是用于壳聚糖氨基的保护，便于进行 O-衍生化反应，二是有些 N-酰化衍生物对有些癌细胞有选择性聚

合作用，有作为抗癌药物的诱人前景，所以研究者较多。

(3) N-烷基化和季铵盐的形成

壳聚糖的游离氨基可与水合甲醛发生缩合反应，形成 N-羟甲基壳聚糖：



壳聚糖分子链上有氨基，1985 年 Muzzarelli 和 Tanfani 报道了用碘甲烷与壳聚糖反应合成出碘化 N-三甲基壳聚糖季铵盐。壳聚糖季铵化成为一种高分子季铵盐。它可作为阳离子表面活性剂、金属离子的捕集剂、离子交换剂、絮凝剂、抗菌素等，近年来又成为相转移催化反应的催化剂，引起了更多的注意。

5.2.3.3 其他反应

(1) 接枝共聚与交联^[9]

甲壳素和壳聚糖分子链上的活性基团很多，可以进行接枝共聚反应，从而改进它们的性能，满足特殊的需要。甲壳素和壳聚糖的接枝共聚始自 1979 年，但其后的 10 年进展不大，进入 20 世纪 90 年代国内外的研究都多了起来。从反应机理来说，又可分为自由基引发接枝和离子引发接枝。

接枝共聚反应一般分为化学法、射线辐照法和机械法三种，目前还只报道了甲壳素和壳聚糖的化学法及辐射法两种。

甲壳素和壳聚糖也能像纤维素一样由双官能团试剂进行交联反应，得到网状结构的不溶产物，壳聚糖交联后不溶于稀酸。甲壳素和壳聚糖可由双官能团的醛或酸酐等交联，这样的交联产物不溶解，溶胀也很小，性质很稳定，这对于它们被用作层析的载体或作

固定化酶载体是十分重要的。交联主要是在分子间发生，醛基与多糖的羟基发生反应，但也不排除分子内的交联。交联更多的是醛基与壳聚糖的氨基生成席夫碱型结构，其次才是醛基与羟基的反应。常用的交联剂是戊二醛、甲醛、乙二醛，可在室温下进行，反应速度较快，既可在水溶液中进行，也可在非均相介质中进行，而且可在很宽的 pH 值范围内发生。此外，还出现了不少同时带入活性基团的交联方法。

(2) 氧化反应

甲壳素和壳聚糖的每个糖残基上有两个羟基，壳聚糖的糖残基上还有一个氨基，都易被氧化，氧化反应的机理很复杂。氧化剂不同，反应的 pH 值不同，氧化机理和氧化产物也不同。氧化反应的程度取决于氧化剂的种类及反应的 pH 值。

壳聚糖的氧化会造成脱氨基，糖环由吡喃环变成呋喃环。甲壳素的氧化则大都在一级羟基上进行，C₆ 被氧化成羧基，使甲壳素成为氧化甲壳素。现在，甲壳素的氧化已作为在甲壳素主链上导入新功能团的重要方法。此外，次氯酸盐溶液也能导致多糖的 C₁—C₂ 断裂和 C₂—C₃ 断裂，链端的 C₁ 可被氧化成羧基。

(3) 水解反应

壳聚糖在酸性溶液中是不稳定的，会发生长链的部分水解。这是多糖的一个特点，即糖苷键对酸不稳定。多糖的水解，是研究其结构的重要手段之一，一方面可以了解该多糖是由何种糖残基组成的，另一方面可了解该多糖的基本组成单元。根据基本组成单元的已知结构，就可知道糖苷键的构型。此外，多糖的水解是制备单糖的一系列相应寡糖的主要途径。

酸在多糖的水解过程中起催化剂作用。多糖在适当条件下能被无机酸完全水解，定量地转变成其组成的单糖。但是，由于多糖的结构、构型和组成不同，糖苷键的酸水解速度存在差别，因而需要选择不同的水解条件。为了避免水解后生成的单糖受到酸和热的作用而进一步发生分解反应和复合反应，应当尽量选择较温和的条件、较低的浓度。对于甲壳素这种不溶于水和稀酸的多糖，需要用

浓酸长时间回流才能水解。为了能获得 *N*-乙酸葡糖胺,可采用分步水解法,先用较温和的条件,然后再用强烈的条件,达到完全水解。

除此外甲壳素和壳聚糖的糖残基在 C_2 上有一个乙酰氨基或氨基、在 C_3 上有一个羟基。从构象上来看,它们都是平伏键。这种特殊结构使得它们对只有一定离子半径的一些金属离子在一定的 pH 值条件下具有螯合作用,尤其壳聚糖与金属离子的螯合更广泛一些,同时也可以凝聚溶液中带负电荷的悬浊物、有机物(如染料、蛋白质、氨基酸、核酸、脂肪、酸、卤素等)。这说明壳聚糖是一类新的天然高分子螯合和吸附剂,而且无毒、无副作用。甲壳素和壳聚糖的这一特点,使它们具有更广泛的应用价值和应用领域。

5.3 甲壳素类胶黏剂的制备及应用^[10~12]

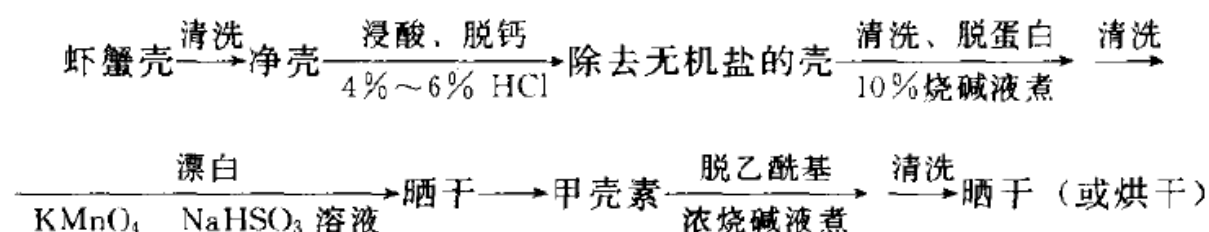
5.3.1 甲壳素及其衍生物的制备

5.3.1.1 甲壳素和壳聚糖的制备

凡是含有甲壳素的生物体都可用作制备甲壳素的原料。从生产成本考虑,则常用蟹壳和虾壳。这两种东西是水产加工中产生的废弃物,任意排放会造成环境污染。近年来,我国沿海的对虾养殖业发展很快,对虾加工产生的虾头、虾壳数量很大,是很好的生产甲壳素的原料。除了蟹、虾壳外,蚕蛹壳及生产抗菌素的废液和柠檬酸的菌体也都可以作为生产甲壳素的廉价原料^[13,14]。

我国从 1954 年开始有人研究甲壳素并进行小批量制备,到 1958 年时已有许多生产点,并大范围推广使用,直到 1962 年,由于研究工作没有跟上,使用中许多技术问题不能解决,后来仅剩下个别厂家惨淡经营。最近十几年来,由于国内科技人员重视甲壳素和壳聚糖的研究,沿海地区又纷纷建起了小型甲壳素制造厂,所用原料大部是对虾头和对虾壳。我国台湾和日本生产甲壳素数量较大,也基本上是采用对虾壳和梭子蟹壳。欧美和南美则大量采用龙虾壳作原料。制备甲壳素实际是使钙盐、蛋白质和甲壳素分离的过程。

制备甲壳素的方法很多，但大同小异^[15,16]。一般方法是：虾、蟹的甲壳粉碎、水洗去蛋白等黏附杂质后，用稀盐酸浸泡溶去碳酸钙，再与稀氢氧化钠加热除去结合蛋白，经过水洗、干燥得甲壳素经浓氢氧化钠加热处理，脱去乙酰基得壳聚糖。其流程如下：



在用稀盐酸溶解碳酸钙过程中，甲壳素主链会发生不同程度的水解、降解，因此盐酸的浓度、处理的温度和时间与产品的质量密切相关。一般用 3%~10% HCl 在室温或加热下处理 30 min 至 2~3 天。酸浓度越高、处理温度越高、时间越长则产品分子量越低，因此要获得高分子量的产品，则盐酸浓度最好 $\leq 3\%$ ，温度保持在 25℃ 左右，并严格控制酸浸时间。

脱除蛋白质的过程，一般用 3%~10% NaOH，在 75~100℃ 下进行 30 min 至 6h。

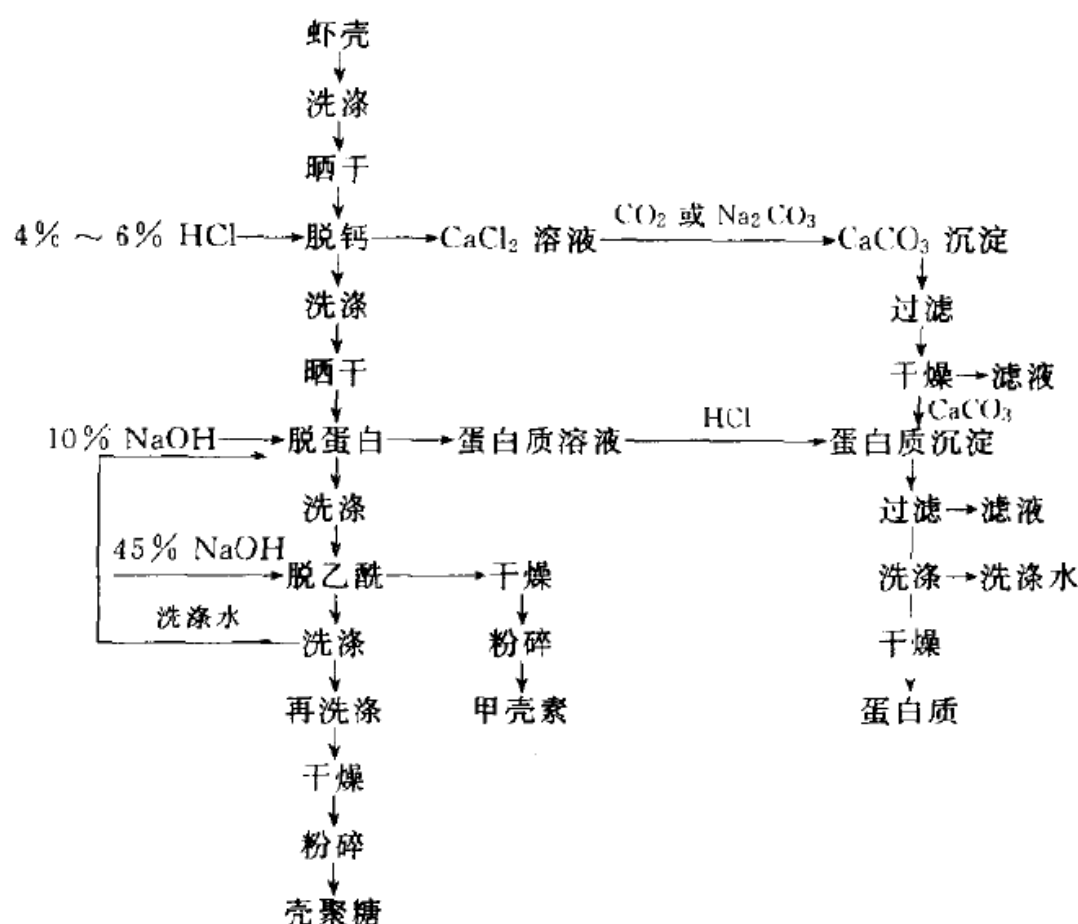
为了获得洁白甲壳素，可采用氧化剂 KMnO_4 来破坏虾红素。但是， KMnO_4 同样会对甲壳素分子主链起断裂作用，降低它的聚合度，直接影响产品的黏度。为此，有时改用日光脱色法或者有时可省略该工序。实际上在用浓碱脱乙酰制壳聚糖的过程中，色素也会脱除，但色泽要差些。因此，用来制备壳聚糖的甲壳素，脱色工序一般省去。

进一步制备壳聚糖必须进行浓碱脱乙酰反应。此反应通常在 100~180℃，40%~60% NaOH 溶液中非均相进行。实验证明当氢氧化钠浓度低于 30% 时，无论温度多高，反应时间多长，脱乙酰度只能达到 50%。当氢氧化钠浓度为 40% 时，脱乙酰反应速度随温度升高而加快，例如在 135~140℃，1~2h 脱净乙酰基，在 50~60℃ 则需一昼夜。脱乙酰的同时，主链会发生水解、降解的副反应。因此碱的浓度、反应温度、时间必须严格控制。一般壳聚

糖产品的含氮量在 7% 左右，脱乙酰度在 70%~90%。脱乙酰度在 70% 以上的产品，工业上即为合格品。

上述脱乙酰反应是在非均相下进行的，所得壳聚糖只能溶于酸，不能溶于水。若要获得水溶性壳聚糖，则反应要在均相下进行，使分子中不再有未脱乙酰的大分子片段存在。例如，甲壳素溶于浓碱性水溶液，在均相体系中脱乙酰，则脱乙酰度达 40%~60% 的壳聚糖即为水溶性。

在实际应用上，直接使用甲壳素的情况并不占主要地位，大量使用的是部分脱乙酰基的壳聚糖。甲壳素是酰胺类多糖，脱乙酰化制备壳聚糖的过程就是酰胺的水解过程。酰胺可以在强酸或强碱条件下水解。由于强酸极容易导致糖苷键的水解，所以甲壳素的脱乙酰基一般情况下不采用强酸水解，而都用强碱来脱乙酰基。在脱去 *N*-乙酰基的过程中随着 *N*-乙酰基的不断减少，残剩的 *N*-乙酰基也更难脱去，所以要想获得 100% 游离氨基的壳聚糖是十分困难的。显然，*N*-去乙酰化需要在极强烈的条件下进行。这时，不可避免地要发生主链的断裂降解，但碱处理对大分子链的影响比酸处理要小得多。由甲壳素制备壳聚糖时，一般事先要粉碎至 20~80 目的范围内，其颗粒大小对脱乙酰度和主链的断裂没有明显的影响。在惰性气体保护下比在空气中脱乙酰基要好得多，能得到黏度较高的壳聚糖。欲获高黏度产品，常可采用低温脱乙酰的方法，把甲壳素粉碎至 1 mm 以下，并在反应时通氮气。延长脱乙酰的时间或提高温度能提高脱乙酰度，但壳聚糖的分子量要降低。现在由甲壳素制备壳聚糖主要有两种方法：一种是将甲壳素与固碱共熔；另一种是将甲壳素与 40% NaOH 水溶液在 110 °C 加热。对于后一种方法，又有添加一些试剂进行改进的方法。此外，仍然有人在致力于新方法的研究，旨在提高脱乙酰度和黏度，减少碱的用量^[17]。目前探索成本低廉的脱乙酰化方法是有现实意义的。为了降低壳聚糖的生产成本，蒋挺大根据两条原则：一是尽量减少烧碱的消耗；二是充分综合利用副产物。提出了如下的制备工艺：



本流程采用脱钙、脱蛋白和脱乙酰基的“三脱”基本工艺，改进之处如下。

① 生产壳聚糖大都在盛产虾、蟹的海边，淡水很贵，海水则任意使用，而在壳聚糖生产过程中，要反复用大量水洗涤。本工艺中虾壳（或蟹壳）的洗涤可全用海水；脱钙和脱蛋白之后的洗涤可先用大量海水冲洗至近中性，然后再用少量淡水冲洗；脱乙酰基之后先用少量淡水洗涤，洗涤下来水中碱浓度控制在10%左右，返回去用于脱蛋白。这样在脱蛋白时可节省一部分烧碱，然后再用大量海水洗涤至近中性，最后用淡水冲洗。

② 脱钙之后的滤液是浓度较大的氯化钙溶液，此时通入二氧化碳或加入碳酸钠，可沉淀出碳酸钙，经过滤、水洗和干燥，即得洁白的颗粒微细的食品级碳酸钙。此为第一副产品，收率为干虾壳重的30%左右。

③ 脱蛋白后的滤液会有大量的优质蛋白质，用盐酸调节pH值为5~6，蛋白质沉淀析出，过滤，用淡水洗去盐分，干燥，可得总量为干虾壳重20%左右的虾壳蛋白，其氨基酸组成见表5-5。

表 5-5 虾壳蛋白质的氨基酸组成^①

氨基酸	组成/g · (100 g 样品) ⁻¹	氨基酸	组成/g · (100 g 样品) ⁻¹
门冬氨酸	5.91	异亮氨酸	3.73
苏氨酸	2.23	亮氨酸	5.28
丝氨酸	1.99	酪氨酸	2.95
谷氨酸	6.78	苯丙氨酸	3.54
甘氨酸	1.68	赖氨酸	3.33
丙氨酸	2.69	组氨酸	1.21
胱氨酸	0.29	精氨酸	3.92
缬氨酸	3.11	脯氨酸	1.59
蛋氨酸	1.81		

① 色氨酸未测。

这种壳蛋白是一种优质的动物性蛋白质，可以用于食品饮料中，亦可完全水解后作成氨基酸营养液。该蛋白质如果在未沉淀时用 0.1% KMnO_4 溶液氧化破坏虾红素，则可得到洁白的蛋白粉，此为第二副产品。以上两种副产品的制取提高了经济效益，还减少了污水的排放，减轻了环境污染。

④ 脱钙时用的 4%~6% HCl ，当第一批虾壳脱钙完成捞出后，无需立即排放，其中还含有未作用掉的盐酸，可作为第二批虾壳的初步脱钙液。当作用到接近中性时，才能排出去进行沉淀制碳酸钙，这时可加入新配的 4%~6% HCl ，继续进行脱钙。这样连续使用盐酸溶液，一般可处理三批虾壳，从而节约了盐酸。

⑤ 用 45% NaOH 脱乙酰基是本工艺中占用原材料成本最高的一个环节。因此也是降低壳聚糖生产成本最重要的一个环节。在脱乙酰基过程中，反应本身不耗用太多的碱，仅在形成乙酸钠时消耗一些。造成碱消耗的主要原因是壳体表面附着的碱，随着壳体（壳聚糖）与碱液的分离而带走，这部分附着在壳体上的碱用少量淡水洗涤下来，控制浓度达到 10% 时就用于前面的脱蛋白，这样就不会造成太大的浪费。由于形成的乙酸钠在碱液中的浓度并不太大，不至于抑制脱乙酰基过程。因此，在第二批甲壳素脱乙酰基时，只要补充少量新配的 45% NaOH 就可以继续使用。

采取以上几项措施，可将壳聚糖的生产成本降低一半左右，而

且能获得更多的经济效益。

5.3.1.2 其他衍生物的制备

碱性甲壳素的制备 甲壳素粉分散于水与表面活性剂中，搅拌成粥状，放置过夜，过滤除水，然后加入 0℃ 的 40% NaOH 溶液中，浸透过滤，残渣加压，粉碎滤饼，重复碱液与加压处理 4 次，最后在 -20℃ 下冻结滤饼，在 10℃ 下解冻，加压除去残留的碱即得。这种碱性甲壳素可分散在水中形成胶体溶液。该胶体溶液较稳定，可以进一步进行化学改性，也可以进行流延成型加工。

微晶甲壳素的制备 微晶甲壳素是甲壳素经酸控制水解并剪切后制成的。它可以在水中胶溶成稳定的凝胶状触变分散体。根据不同的用途制备方法不尽相同，下举例说明。将甲壳素与磷酸和异丙醇混合（磷酸与异丙醇混合液的配比为 33:67），机械搅拌，并缓慢加热至沸腾，保持沸腾 1.5 h，再加水使之骤冷，放置 15 min，离心分离，分别用热水和丙酮洗涤，直至中性。滤泥在剪切力作用下处理一段时间，再冷冻干燥，粉碎，接着再进行剪切力处理，最后在研磨机中研磨至其粒度在 250 μm 以下，即得微晶甲壳素。若想获得不同分子量的微晶甲壳素，则可反复用磷酸和异丙醇处理，或者延长剪切力处置的时间，从而可获得相对分子质量在 $5 \times 10^3 \sim 4.5 \times 10^5$ 之间的微晶甲壳素。其实，在制备过程中磷酸和剪切力的作用都会造成 N-乙酰基的脱落，事实上成了微晶壳聚糖。

另外一种简便的方法为在 20℃ 的条件下，将 10 g 甲壳素慢慢地加入到搅拌着的 100 g 65% 硫酸中，加完后继续在该温度搅拌 1 h。此时甲壳素全部溶解，用砂芯漏斗抽滤，将滤液注入到 117 ml 蒸馏水中，即出现悬浮状的微晶甲壳素，反复离心分离，水洗至中性，即可得到 100 g 浓度为 8.3% 的微晶甲壳素悬浮液。盐酸也能用来制备微晶甲壳素悬浮液，但要求反应温度高一些，收率也低。这样能得到粒度在 80 μm 以下的微晶甲壳素，而且可直接得到其悬浮液。

高黏度壳聚糖一般是指 1000 mPa·s 以上的壳聚糖，其分子量高，制成的制品如膜或纤维强度大，用作水处理的絮凝剂，处理

效果好，用量少。随着壳聚糖应用范围的扩大，对高黏度壳聚糖的需求越来越大。要生产高黏度的壳聚糖有两种方案：第一，较低温度、较长时间下进行反应，如可在常温或 60~65℃ 脱乙酰化均能获得质量较好、黏度较高的壳聚糖产品；第二，高温短时间，将甲壳素粗粉碎后，先用 50% NaOH 溶液浸透，然后在 110℃ 均匀保温 1 h 左右能得到 1000 mPa·s 以上的高黏度壳聚糖。这两种方案，前者易于掌握，且节省热能，成本要低一些，但生产周期长，适合土法生产；后者时间短，产量高，但掌握不好易出废品，适合设备投资较大的工厂。

高脱乙酰度壳聚糖的制备 作为一般工业上使用，并不要求壳聚糖有很高的脱乙酰度，但在食品、医药中活细胞和酶的固定化、制作反渗透膜和超滤膜等常需用高脱乙酰度壳聚糖。如果只是要求高脱乙酰度，则只要在脱乙酰化反应时提高反应温度和延长反应时间。当用 40% 的烧碱，反应温度保持在 135~140℃，1~2h 即基本上能得到 100% 脱乙酰度的壳聚糖产品。但这种制备高脱乙酰度壳聚糖的方法，往往不能得到高黏度的壳聚糖。若温度在 50~60℃ 之间，用一昼夜的时间脱乙酰基，则壳聚糖产品的黏度会高一些。现在一般用多次、短时间脱乙酰基的方法来获得高脱乙酰度的壳聚糖。以下的方法可以制得高脱乙酰度和较高黏度的壳聚糖。

50 g 甲壳素浸泡在 115℃ 的 2400 ml 40% NaOH 溶液中，保温 6 h，用氮气保护。反应结束后，冷却到室温，过滤，用水洗涤至中性，此时脱乙酰度为 82%。然后溶解在 1000 ml 的 10% 乙酸中，透析 24 h，透析液用 40% NaOH 中和，形成白色絮状沉淀，离心分离，水洗至中性，此时脱乙酰度为 85%。再用 10 倍质量的 40% NaOH 溶液在 90℃ 处理 1 h，冷却，洗涤至中性，则得到脱乙酰度为 97% 的壳聚糖。

水溶性壳聚糖，在此指能溶于水的壳聚糖。它能溶于水，是一般的壳聚糖，不是壳聚糖盐酸盐，也不是羧甲基壳聚糖，更不是低分子物。一般壳聚糖只能溶于一些稀的无机酸或有机酸中，不能直接溶于水中，这在很大程度上限制了它的应用。Sannan 等人发现

使甲壳素在均相条件下进行脱乙酰化反应，当脱乙酰度为 50% 左右时，这种壳聚糖能溶于水。后来，Kurita 等人又发现，对较高脱乙酰度的壳聚糖进行乙酰化，控制其脱乙酰度在 50%~60%，也可得到水溶性壳聚糖。

羧甲基壳聚糖是一种水溶性壳聚糖衍生物，有许多特性，如抗菌性强，具有保鲜作用，是一种两性聚电解质等^[18]。在化妆品、保鲜、医药等方向有多种应用，也是近年来研究得较多的壳聚糖衍生物之一。羧甲基壳聚糖的制备方法举例如下。

① 将壳聚糖溶于稀乙酸中，用过量的丙酮沉淀，得到壳聚糖乙酸盐，转入带有搅拌的反应瓶中，加入一定量的 NaOH 溶液和异丙醇，边搅拌边滴加氯乙酸的异丙醇溶液，控制反应温度为 70℃，反应数小时，冷却至室温，用稀酸调 pH 值至中性，用 85% 甲醇洗涤，干燥，即得羧甲基壳聚糖。

② 将纯化好的壳聚糖装入带有搅拌的反应瓶中，加入一定量的 20% NaOH 溶液和异丙醇，在室温下搅拌 60 min，然后滴加氯乙酸的异丙醇溶液，在室温下反应 5 h，然后用稀盐酸中和至 pH 值为 7，用丙酮沉淀产物，过滤，用 80% 甲醇溶液洗涤直至无氯离子，再用无水甲醇洗涤，60℃ 下真空干燥，即得产品。

5.3.2 甲壳素类在胶黏剂中的应用

甲壳素类作为一类天然高分子材料在许多方面都有广阔的应用前景。在胶黏剂工业上由于成本及它本身的物性特点没有作为主体材料进行研究，但广泛用于与其他主体材料配合使用或在许多相关的领域使用（如农业、烟草、纺织、造纸、医药、卫生等）^[19] 甲壳素、壳聚糖基材料的主要用途见表 5-6。

甲壳素和壳聚糖在农业上的应用尚未引起足够的重视，基本上用于作物叶面喷施、种子处理、果蔬保鲜、颗粒肥料和饲料胶黏剂等。

壳聚糖含有游离羟基和氨基等极性基团，具有很强的吸水性和保水性，可用于干旱地区种子萌发的基质或作为种子处理剂，使种子包埋在其膜内防止土壤中霉菌的侵害。其水解产物还可用于作物的叶面喷施，具有植物生长调节作用。

表 5-6 甲壳素、壳聚糖基材料的主要用途

领 域	用 途
农业	促进种子发育,提高种子抗菌力,作药物胶囊,作地膜材料
造纸工业	抗溶剂,施胶剂,纸张改性剂,增强剂
医药工业	可降解缝合材料,人造皮肤,止血剂,抗凝血剂,伤口愈合促进剂
日用化工	洗发香波,头发调理剂,固发剂,牙膏添加剂
膜材料	反渗透膜,渗透蒸发膜,超过滤膜,仿生膜
吸附剂	染色废水吸附剂,改性活性炭吸附剂,色谱吸附剂,重金属吸附剂
水处理剂	下水道、工厂污水处理絮凝剂
纺织助剂	防皱缩剂,增染剂,抗电性剂,固色剂

缓释肥料（又称控制释放肥料）指某种氮肥、钾肥或磷肥的表面包涂半透水性或不透水性物质或改变它们的化学成分而使其中有效养分缓慢释放，分为包膜肥料和合成缓释肥料。尿素因其含氮量高，对土壤结构无不良影响，在农业上已得到广泛应用。但由于尿素的速溶性和易分解性，氮的利用率仅为 35% 左右。其大量的淋失和挥发，不仅造成经济上的损失，而且对生态环境造成了一定的污染。因此，提高氮的利用率、减少环境污染、制备长效肥料，使肥分缓慢释放已成为研究的重点。杨彪^[20] 将壳聚糖作为缓释剂制备颗粒肥料，使尿素有效养分缓慢释放，提高氮的利用率。

壳聚糖盐胶体溶液制备 将甲壳素粉碎（80 目）在碱性溶液中，如氢氧化钠/乙醇/水体系，经脱乙酰化反应得到壳聚糖，按反应条件和处理方法的不同可获得不同脱乙酰度和不同分子量的壳聚糖产品。

壳聚糖的纯化 将壳聚糖粗品溶于 3% 的乙酸溶液，用玻璃纤维过滤。滤液用稀氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8~9，静置 3h，离心过滤收集沉淀，水洗至中性，用异丙醇处理后于 40~ 60 ℃ 真空干燥。将上述壳聚糖溶于 3% 的乙酸溶液中，得透明黏稠的壳聚糖盐胶体溶液。

颗粒复混肥制备：



影响氮释放速率的主要因素如下。

① 壳聚糖的分子量 氮的释放速率随壳聚糖分子量的增大而增加，可能是因壳聚糖分子量愈小，脱乙酰度愈大，因而交联后网络密度增高，氮的释放就愈慢。

② 壳聚糖的质量分数 壳聚糖用量愈多，氮的释放速率愈慢，可见其释放速率可借助壳聚糖质量分数或用量来调节。

③ 壳聚糖的脱乙酰度 脱乙酰度愈大，氮的释放速率愈小。当脱乙酰度超过 90% 时，氮的释放性能变化不大。

④ 复混肥的粒度对氮的释放性能影响较明显，颗粒愈小，表面积愈大，氮的释放速率就愈快。

⑤ 释放介质 由于壳聚糖溶于酸性物质，所以介质的 pH 值对氮的释放性能影响较大。另外，影响氮释放性能的因素还很多，如制备过程中的干燥温度、湿度、时间及壳聚糖盐胶体溶液的酸度、黏度等。

用该法生产的缓释颗粒复混肥料，属包膜肥料。产品既具有长效性，又具有适当比例的速溶性。克服了尿素的结块现象，避免了施用不均而造成的浪费。由于氮的溶解速率缓慢，可减少氮的流失、挥发等损失，也减少了施肥次数，提高了氮的利用率。同时，由于氮的缓释，减少了氨离子浓度过大造成的烧苗现象。根据土壤养分丰缺和作物需要以甲壳素（壳聚糖）的微量元素螯合物作为胶黏剂、缓释剂制备专用颗粒肥料，应予以足够的重视并不断开拓其用途。

隋雪燕等^[21]发明一种含壳聚糖蔬菜种子包衣剂，其含有天然活性组分、壳聚糖、分散剂、胶黏剂及表面活性剂等成分，适用于青菜、黄瓜、辣椒、西红柿、甘蓝等蔬菜品种。该蔬菜种子包衣剂可以促进幼苗苗期生长，同时防止种传病害、苗期病害，从而提升蔬菜产品品质。此种含壳聚糖蔬菜种子包衣剂组分及含量如下（含量以质量分数表示）：壳聚糖 1%~70%、低聚壳聚糖 1%~70%、分散剂 5%~30%、胶黏剂 0.1%~1%、表面活性剂 0.05%~5%。其中：低聚壳聚糖是指相对分子质量为 300~3000 的双糖到

二十糖的壳寡糖，分散剂为烷基磺酸盐、聚乙二醇、聚乙烯醇或聚丙烯酸，表面活性剂为聚氧乙烯烷基醚。

壳聚糖不溶于水，具有较强的粘接能力，而且也是虾、蟹等生长的养分。陈子涛等 1998 年用稀土元素和低分子量壳聚糖配合成一种胶黏剂，用于粘合虾饵料。实验证明，这种胶黏剂能在饵料表面形成一层保护膜，延长水化时间，保护饵料成分，防止霉变，不污染水质。用含 3 mg/kg 稀土离子和 0.5% 壳聚糖粘合的饵料喂养对虾，配方中降低 15% 鲜小杂鱼的用量，可提高虾产量。壳聚糖溶于稀酸中，把溶液的 pH 值控制在 5~6，加入到鱼、虾饵料中，分散后，趋于中性，也就不再溶于水，这样同样可以起到粘接的作用。蒋挺大在山东和辽宁做过试验，在对虾饵料中加入 1.5% 的壳聚糖，可使饵料在水中稳定的时间超过 1 h，加 3% 则可超过 4 h，效果颇为理想。有人提出，用壳聚糖配成水溶液，然后加入到配合饲料中去，作为胶黏剂提高饵料在水中的稳定时间，减少有效成分的溶解损失。蒋挺大曾按此做试验，认为此法并不可取。他认为①壳聚糖加 3% 以下不起作用，加多了造成饵料成本太高；②壳聚糖最高只能配成 5% 的水溶液，此时已成胶状液，极难搅拌均匀，使搅拌机负荷大增，由于水分带人太多，使饵料成型机很难操作，且也增加了干燥时的能量消耗和延长了干燥时间；③实验表明壳聚糖的加入，会使鱼、虾的生长受阻。

在烟草工业中，一种降低卷烟成本、节约原料的技术就是将烟草残质（烟末、烟杆、烟梗等）粉碎，利用胶黏剂重新组合加工成薄片。烟草薄片的性能质量如拉伸强度、柔韧性、弹性、燃烧性、填充性及吸味特征等都与胶黏剂的性质有关。目前我国多采用 CMC 为生产烟草薄片的胶黏剂。用 CMC 成型的薄片虽机械性能较好，但仍存在一些缺陷，如拉伸强度和耐破度不够、加工时易造碎等，影响了薄片的利用率，且薄片弹性差，不能适用于高速卷烟机。另外，用 CMC 成型的薄片燃烧性差，会产生轻微的纤维素杂气，影响卷烟吸味。为了解决这些问题，已开展了许多研究工作，如采用其他多糖类胶黏剂配合 CMC 使用。20 世纪 80 年代后开始

研究应用壳聚糖作为辊压法或造纸法烟草薄片胶黏剂。应用壳聚糖胶黏剂生产出的薄片，不仅具有色泽好、拉伸强度高、耐水性能好，具有防水、防霉、保润、保香作用等特点外，还能在吸附焦油的同时，通过燃烧热解生成吡嗪类物质，大大改善卷烟的吸味，而这些特点均是 CMC 所不能比拟的。进入 20 世纪 80 年代后，壳聚糖在烟草薄片生产中得到了迅速的推广应用。此后从 20 世纪 90 年代以来，一是由于壳聚糖与 CMC 的价格差距逐步拉大，二是因为以壳聚糖为主要原料生产的薄片胶黏剂的降解问题一直未得到很好的解决，使其在推广应用中遇到了一些困难，有的用户甚至对使用壳聚糖逐渐失去信心，开始研究并试图寻求其他更为理想的胶黏剂。

薛兴成^[22]针对这一现象进行了分析。他认为薄片胶黏剂生产单位在选用壳聚糖时往往存在着认识上的误区。绝大多数薄片胶黏剂生产厂家在选用壳聚糖时，首先提出的是它的黏度要求，其他诸如水分、灰分、杂质、不溶物、色泽、透明度等则次之，很少有厂家知道并提出脱乙酰度这一至关重要的化学质量指标。生产厂家都大多倾向使用高黏度的壳聚糖，但越是采用高黏度的壳聚糖，所生产出的胶黏剂往往越容易降解，且降解幅度也越大，而越是出现以上现象，厂家则越是追求更高黏度的壳聚糖，由此形成了不良循环。实际上，黏度仅仅是一个物理指标，并非化学指标。为了减少降解幅度，绝大多数厂家采取了现配、现销、现用的做法，即胶黏剂配制好后立即送往薄片生产厂使用，以缩短胶黏剂的贮存时间，减少降解。但在南方气温较高、湿度较大、运输距离较远的地区要做到这一点并非易事，往往是生产出的薄片胶黏剂在一周内就出现了分层或已经水解到黏度很低而不能使用。另一方面，薄片胶黏剂生产厂为了降低成本、减少壳聚糖的用量而片面追求使用高黏度的壳聚糖。但是高黏度的壳聚糖不仅溶解性差，而且用它生产的胶黏剂用于薄片生产时，又往往容易出现薄片脆裂、拉伸强度不够、防水性能差等现象。出现这些问题的主要原因就是在选用壳聚糖时忽视了它的脱乙酰度这一至关重要的质量指标。对于壳聚糖生产厂来

讲，黏度指标是较易达到的，一般可通过缩短脱乙酰时间或降低脱乙酰温度来提高黏度。此外，在生产甲壳素阶段如脱钙、脱脂、脱蛋白程度较低（即甲壳素中的有机或无机杂质含量较高），也将导致它的衍生物——壳聚糖溶解后的黏度增加，这种黏度严格讲应称之为假性黏度。尤其是当甲壳素转变为壳聚糖时，其脱乙酰程度低不仅会使其溶解性能变差，而且可促使其黏度大幅度升高，此时所表现出来的实质上仅是它的稠度，而并非真正意义上的黏度。对壳聚糖生产厂来讲，喜欢让用户购买黏度高，而对脱乙酰度没有什么要求的产品，因为这种产品比较容易生产，并且产出率高、成本低。而生产脱乙酰度要求比较高的壳聚糖，其生产技术及工艺要求要高得多。比如医药、食品级壳聚糖，要求其脱乙酰度必须在85%以上，能够达到这么高的脱乙酰度对多数生产厂家来说是做不到的。特别是既要保证壳聚糖有足够的黏度，又要求其达到一定的脱乙酰度，这对其生产工艺及技术的要求相当高。

壳聚糖是非水溶性物质，无论泡在水中多长时间均不会溶解，即使是在干燥状态下存放数年，其性质仍然相当稳定。但当它溶解于酸性水溶液后即开始发生变化。壳聚糖溶液呈玻璃状胶状体，属典型的假塑性流体（即非牛顿流体），首先表现出来的是它实际意义上的稠度（并非黏度），开始时溶液的稠度相当高，稠度系数（K值）达到自身的最高值，随着溶液存放时间的延长，K值逐渐下降，稠度降低，而流动行为指数（ η 值）逐渐上升，可增至接近于1，也即溶液由非牛顿流体逐渐接近于牛顿流体，其所表现出的黏度也逐渐反映出该溶液的真正黏度，这就是壳聚糖的降解现象。壳聚糖在酸性水溶液中降解的主要原因是其苷键在酸中极不稳定而水解断裂所致，使其降解为甲壳低聚糖。当提高酸的强度、浓度或加热时，又能促使其水解反应加快，水解产物主要为葡胺糖以及葡胺糖的衍生物或各种低分子量的多聚糖。但完全水解后则只能得到葡胺糖单糖一种产物，其黏度也基本丧失殆尽。黏度与脱乙酰度是壳聚糖的两个主要质量指标，黏度的高低及其降解速度的快慢不仅与脱乙酰度密切相关，而且与壳聚糖的生产原料、生产工艺也有密

切的关系。

同一原料采取不同工艺生产的不同黏度的壳聚糖，脱乙酰度相近，其黏度随时间变化的趋势也基本相近。在壳聚糖的实际生产中为使产品达到一定的黏度和脱乙酰度，在反应介质浓度相同的情况下，往往通过反应时间、反应温度两个容易控制的变量来进行调节。一般情况下，若欲求得较高黏度的壳聚糖则采取较低温度、较长时间反应的生产工艺，使其反应相对较为平缓，减少壳聚糖主链在反应介质（浓碱）中断裂的概率；反之则采取提高反应温度、加速并提高主链的断裂概率的生产工艺，以降低壳聚糖的黏度，同时相对缩短反应时间，以控制一定的脱乙酰度。两种不同的生产工艺，虽然产品的黏度不同，但两者的脱乙酰度、游离氨基含量基本相近，其溶解后的黏度随时间变化的关系也基本相近。

同一原料生产的壳聚糖，其黏度、脱乙酰度不同，黏度随时间的变化关系也不同。目前的生产条件及生产工艺一般都是在非均相条件下脱乙酰基制取壳聚糖。生产实践证明：脱乙酰度越高（即分子中的游离氨基含量越高），则壳聚糖的溶解性能越好，黏度相对较低，其溶液越接近牛顿流体，黏度下降的曲线也越平缓；反之，脱乙酰度低，溶解性能也差，虽然表现出较高的黏度，其实质是稠度系数高，非牛顿流体特征较为突出，故而降解速度也快，直到降解至接近牛顿流体，其黏度下降才会趋于平缓。用于生产薄片胶黏剂的壳聚糖，其脱乙酰度不能低于 75%，在此前提下应尽量选择黏度高的产品。如果薄片胶黏剂的存放时间要求在两个月以上，则要求壳聚糖的脱乙酰度必须在 80% 以上，同时要注意控制存放环境的温度。

同时注意只有用优质的原料才能生产出脱乙酰度高、黏度也较高的壳聚糖。另外，薄片胶黏剂本身的配方、使用酸的品种、酸量、生产工艺、壳聚糖的溶解方法、溶解温度、制成胶黏剂后的贮存温度以及产品的包装等，均会影响胶黏剂的质量。为最大限度地降低薄片胶黏剂的降解速度，要求薄片胶黏剂的配方要合理、pH 值不能过低、溶解壳聚糖时宜分步进行，温度不宜过高，搅拌

速度不宜过快，制成的胶黏剂应尽可能低温贮存，不宜使用金属容器等。

因此，薛兴成认为生产薄片胶黏剂选用壳聚糖时，不应片面追求其黏度，首先应考虑的是它的脱乙酰度，在选用较高脱乙酰度产品的前提下再选择其具有足够的黏度，方能保证薄片胶黏剂的相对稳定性。

同时针对在实际应用过程中，由于对壳聚糖结构与烟草薄片性能品质之间的关系研究不够，壳聚糖质量不同应用时效果有差异，影响了壳聚糖的推广应用。许萍等^[23]对不同脱乙酰度壳聚糖与烟草薄片拉伸强度、耐水性及吸味品质的影响做了研究，为壳聚糖在烟草工业中的应用提供科学依据。研究表明：当烟草薄片中添加一定量的壳聚糖时，在壳聚糖脱乙酰度小于 90% 时，薄片拉伸强度随着壳聚糖脱乙酰度的升高而增强；壳聚糖脱乙酰度大于 90% 时，薄片拉伸强度随着壳聚糖脱乙酰度的升高而呈下降趋势；当壳聚糖脱乙酰度小于 85% 时，薄片耐水性随着壳聚糖脱乙酰度的升高而显著增强；壳聚糖脱乙酰度大于 85% 时，薄片耐水性随着壳聚糖脱乙酰度的升高而增强，但趋势变缓。同时，添加壳聚糖的烟草薄片内在品质均有一定程度的改善，香气质明显变好，香气量有所增加，杂气、刺激性减少，余味较干净舒适。若脱乙酰度在 90% 左右时，表现尤为显著，香气、杂气和刺激性比未加壳聚糖的薄片改善很多。因此最好选用脱乙酰度在 85%~90% 的壳聚糖作为烟草薄片的胶黏剂。

壳聚糖在纺织印染工业中的应用由来已久^[24]，是水处理以外使用壳聚糖最多的行业，我国在 20 世纪 50 年代已开始使用。随着印染技术的发展，涂料印花工艺越来越受到人们的重视。据报道，在我国涂料印花仅占织物印花总数的 20%，而国外平均水平已达到 55%，差距大的主要原因在于印花原料的落后。涂料印花工艺就是将颜料直接用胶黏剂附着于织物表面。为了保持织物的原貌，对胶黏剂的要求很高。而壳聚糖同淀粉、纤维素一样，可作为天然印花糊料。壳聚糖在酸性溶液中膨化为黏稠性溶液，与酸性染料、

直接染料有很好的相容性。

纺织品用壳聚糖醋酸溶液浸渍后能改善织物的洗涤性能，减小皱缩率，并增强可染性、抗静电性。在印染花色之后再涂上一层壳聚糖薄膜，能使织物不退色，并能改善色调，提高附着牢度。对于难以染色的玻璃纤维，经壳聚糖溶液处理后染色性能大大提高。对于木材，它有良好的附着性，可改善木树的染色性。

配方实例（份）

甲组分

甲基丙烯酸甲酯	100	苯二甲酸二丁酯	50
---------	-----	---------	----

乙组分

3%~6%壳聚糖贮备浆	340	平平加 O	8
(1.5%乙酸)		过硫酸铵或过硫酸钾	2

将乙液水浴加热到 70~75℃；接着把甲液徐徐加入，在高速搅拌机内加热搅拌 1~2 h，待甲基丙烯酸甲酯气味消失后，冷却后取出，即得热塑性树脂乳胶浆 500 份，透析除去硫酸根，离心过滤除去乳胶粗粒，然后将乳胶浆 100 份加颜料特别细粉（如白色，则用 1：1 钛白浆 20~30 份）用胶体研磨机研磨为色浆。此后可按工艺条件进行染色或印花。

许光庭^[25]对涂料印花用的胶黏剂制备方法进行改进。其改进重点是选择高氨基的甲壳质为原料，采用低溶质溶解，加碱加胍重新析出，二次加酸溶解以碱液调配到接近等当点的一种氨基含量高的甲壳质溶液为基料，再加丁苯胶乳等制得一种涂料印花胶黏剂。胶黏剂中的甲壳质是低黏度（25℃时恩氏黏度在 170 s 以下）、高氨基（氨基含量在 78% 以上）的甲壳质。按这样制得的胶黏剂，所需设备投资少、工艺简单、原料易得、成本低、易过滤、不堵网、无异味、使用方便、印花焙烘成膜时温度较低、产品给色量高、搓洗牢度达 4~5 级。

甲壳素、壳聚糖在造纸业中应用十分广泛^[26,27]。在造纸业中甲壳素、壳聚糖由于与纤维素的结构十分相似，长期吸引着造纸工作者，用于开发复合施胶剂、纸张增强剂、抗溶剂、纸张表面改性

剂等。

纸张的表面处理是提高纸张质量的一项有力措施，即能适应高速印刷、高黏度油墨以及其他纸张加工的要求，又能使次级原料生产出较高档次的产品。纸张表面处理的目的，可归纳为以下几点：①增加纸张纤维的表面强度，减少印刷时的掉毛掉粉；②提高和稳定施胶度；③增加纸张的物理强度，如耐破度、撕裂度、耐折度等；④提高纸张的光泽度、平滑度、不透明度等，以满足纸张加工的需要；⑤赋予纸张以特殊性能，如柔软性、耐燃、防油、抗静电、防霉和尺寸稳定性等。

壳聚糖作为一种理想的表面施胶剂，具有许多独特的优点。壳聚糖分子含有阳离子基，可对纸张中纤维产生亲和力，与纤维素分子的羟基产生较强的氢键结合；壳聚糖具有良好的成膜性，而且膜的强度很大，可提高纸张的表面强度；壳聚糖有低至中等的分子量，胶液流动性好；壳聚糖来源丰富，无毒，是一种很有前途的表面施胶剂。在施胶过程中的原理大部分认为：壳聚糖分子量与纤维素相近，化学结构与纤维素相似且是直链型，在水溶液中显示正的 ζ 电位，同时具有一定的阳离子性和良好的成膜性，较好的渗透性及较稳定的抗水性。具体用于表面施放的壳聚糖，是利用壳聚糖容易与甲醛发生交联反应的特点，先将壳聚糖与甲醛（也可用戊二醛）进行交联，然后再与改性淀粉按1:9的比例进行配比，即可用作纸张的表面施胶剂。壳聚糖既可以与纤维素中的羧基形成较强的氢键结合，还可以与醛基作用生成 $-\text{CH}=\text{N}-$ 键，即席夫碱结构，因而提高了纸张的强度。即使在以单一的氧化淀粉表面施胶剂生产铜版原纸的胶液中，按1:9的比例加入壳聚糖，其成纸撕裂度纵向也会提高5.2%，横向提高12.6%。因此，非常适合用作纸张的表面施胶剂。同时，壳聚糖本身还是一种防腐剂，用作纸张的表面施胶剂，还起到良好的防蛀、防霉作用，用于图书印刷类纸张的生产，尤其受欢迎。

早在1936年，Rigby发表了专利，用3%的中等黏度壳聚糖乙酸溶液作纸张的表面施胶剂，用氨气使其凝固和干燥，使其不再溶

于水，制成具有高度抗水性能的纸张。1954年，Sadov 和 Markova 也报道了用 2% 壳聚糖乙酸溶液进行纸张表面处理，提高了纸张的抗水性能。纸张用壳聚糖溶液浸渍，然后再用乙酐处理，使壳聚糖转化成再生甲壳素，得到的纸张具有高抗水、抗油及抗其他溶剂的性能。利用戊二醛和壳聚糖进行交联，先用壳聚糖处理纸张，再用戊二醛进行交联反应，可改善纸张的抗溶剂性能。前苏联学者在研究后发现，用 0.3%~0.5% 氰乙基壳聚糖对纸张表面进行改性，抗水性提高 6 倍，介电强度提高 3 倍，电阻率和耐破度显著提高，印刷性能和机械强度均获得改善。电容器纸在压光前用 0.3%~2.0% 的壳聚糖乙酸液进行表面处理，可提高电容纸的电阻率。壳聚糖溶液还可用于恢复贮藏很久的古代书画和手稿。用于生产胶版印刷纸、铜版原纸、晒图纸、静电复印纸等，比传统的 PVA（聚乙烯醇）表面施胶剂或单一氧化淀粉表面施胶剂，纸张有更高的拉毛强度、更好的平滑性及适印性，同时对改善纸张的伸缩率、撕裂度与裂断长均有良好的作用。在制造特种纸（如图表纸、商标纸、货币纸、卷烟纸、粉面铜版纸以及坚固、憎水性强的厚牛皮纸、防水包装纸、透明纸等）方面有独特的应用。它较松香施胶剂具有较高的干、湿强度，耐破度和撕裂度，有较好的书写和印刷性能，并可在碱性中施胶。壳聚糖还可与明胶、淀粉等并用，经混合后用于复合施胶剂。壳聚糖还可和多元醇-多元酸树脂一起制成复合施胶剂。有人对 70 g/m² 打印原纸用壳聚糖溶液、阳离子淀粉两种胶液对纸张进行表面处理比较，可看出壳聚糖胶液的优越性。用壳聚糖特种溶液施胶，加入量为 15%~20%。用壳聚糖与交联剂（戊二醛）、催化剂（乙酸锌）和无机填料制成涂料，涂布后在 150℃ 烘烤 50 s。用这种纸板制成的印刷板既能吸水，又能吸收油墨，每版印刷 1000 份仍能得到清晰的图像。

近几年来，国内对壳聚糖作纸张施胶剂表现出较大的兴趣。凌水龙从 1986 年开始进行了开发应用的研究工作，将实验室小型试验的结果扩大到生产性大型试验，先在上海天章记录纸厂，后在江苏镇江纸浆厂和苏州华盛造纸厂，都获得了成功。凌水龙等进行了

两种配方的小试。第一种配方 (SN-1) 表面处理剂：壳聚糖 1~2 份；变性淀粉 10 份。第二种配方 (SN-2) 表面处理剂：壳聚糖 1 份；变性淀粉 10 份；增效剂若干。这里所用的壳聚糖的物理化学特性参考数如下：

浓度	2%水溶液	含氮量	7.21%
外观	微黄色透明胶液	脱乙酰度	71.0%~86.4%
pH 值	4.0	相对分子质量	5.9×10^5
黏度(20℃)	52.5~120 mPa·s	相对密度	1.09
折射率	1.3370		

配制表面处理剂时，先将变性淀粉加水加热糊化，糊化后置于 60℃ 下保温，然后按配方加入壳聚糖溶液或增效剂，混合均匀即可使用。使用时根据不同纸张的要求调节表面处理剂的浓度和黏度，然后用刮刀单面施胶，在 105℃ 干燥。用 SN-1 处理 70 g/m² 电子打印原纸前后的物理性能列于表 5-7。用 SN-2 处理 52 g/m² 仪表记录原纸前后的物理性能列于表 5-8。

表 5-7 采用 SN-1 表面处理剂小试结果

项 目	定量/g·m ⁻²	紧度 /g·cm ⁻³	施胶度/mm	抗水度/s	拉力/kg
处理前的纸样	71.3	0.77	1.0	47	5.0
处理后的纸样	72	0.76	1.5	51	5.2
提高百分率/%	—	—	50	8.5	4.0
项 目	裂断长/m	耐破度 /kg·cm ⁻²	耐折度/次	拉毛速度 /m·s ⁻¹	撕裂速度 /m·s ⁻¹
处理前的纸样	3900	1.55	69	0.27 ^①	0.54 ^①
处理后的纸样	4530	1.65	77	0.57 ^①	1.01 ^①
提高百分率/%	16	6.5	11.6	111	87

① 高黏度油墨 155 Pa·s。

注：拉力单位 1 kg 即 9.8 N，耐破度 1 kg/cm² 即 9.8 N/cm²。

表 5-8 采用 SN-2 表面处理剂小试结果

项 目	定量/g·m ⁻²	紧度 /g·cm ⁻³	施胶度/mm	抗水度/s	拉力/kg
处理前的纸样	53	0.64	0.75	14.4	3.84
处理后的纸样	54	0.61	1.50	22.8	4.25
提高百分率/%	—	—	100	58	10.7

续表

项 目	裂断长/m	耐破度 /kg·cm ⁻²	耐折度/次	拉毛速度 /m·s ⁻¹	撕裂速度 /m·s ⁻¹
处理前的纸样	3480	1.09	74	0.69 ^②	1.34 ^②
处理后的纸样	3920	1.17	105	0.91 ^①	1.75 ^①
提高百分率/%	12.7	7.4	42	约 200	约 200

① 高黏度油墨 155 Pa·s。

② 中黏度油墨 55 Pa·s。

实验还比较了壳聚糖、骨胶、阳离子淀粉和聚丙烯酰胺,结果表明壳聚糖要好于骨胶、阳离子淀粉和 PAM,但不如与变性淀粉共用(SN-2)。

通常壳聚糖与淀粉配合使用,与 PVA 和淀粉配合使用相比,能改善纸的多项物理性质,具有相当好的效果。例如对胶版印刷纸、铜版原纸、晒图原纸、静电复写纸等多种纸张的表面施胶效果都比较理想。交联壳聚糖与氧化淀粉进行混合使用,其对铜版纸和双面胶版纸的使用效果见表 5-9 和表 5-10。表中施胶剂壳聚糖所用交联剂为甲醛。壳聚糖与阳离子淀粉、PAM 配合表面施胶也有较好的增强效果。

表 5-9 壳聚糖对铜版纸的表面施胶效果

表面施胶剂	黏度 /Pa·s	胶料浓度 /%	定量 /g·m ⁻²	撕裂度/mN	
				纵	横
空白	清水		91.1	596	627
壳聚糖 5%,氧化淀粉 95%	0.18	1.2	92.0	627	659
壳聚糖 10%,氧化淀粉 90%	0.105	2.5	92.0	627	706

表 5-10 三种施胶剂对双面胶版纸印刷效果对比

表面施胶剂	外 观	光泽度(45°光泽仪)/%	
		印刷面	反面
氧化淀粉:壳聚糖(20:1)	光泽好,色彩鲜艳	5.0	3.5
氧化淀粉:壳聚糖(10:1)	有光泽,色彩一般	5.8	3.0
氧化淀粉/PVA	无光泽,色彩暗淡	5.4	2.5

壳聚糖在许多国家引起科学家的兴趣,其中一个重要原因就是

它在医、药和卫生、辅料方面的作用显露了重要性，在应用中取得了许多意想不到的效果^[28~32]。壳聚糖具有如下生物性质：①生物相容性，即为天然存在的无毒聚合物，对人体结构有生物降解性。国内外已进行了大量的毒理学研究，证明甲壳素和壳聚糖是无毒的；②生物活性，可用于创伤治疗的促进剂、胆固醇减少剂、免疫系统激活剂等。

甲壳素及其衍生物无论是溶液还是固体粉末，都能有效地起到止血作用。在止血的同时，还能阻止血纤维蛋白束的形成，结缔组织细胞的增殖以及胶原蛋白的合成，且伤口愈合可以达到最小的结痂。如果用壳聚糖水溶液和动物胶水溶液的混合物涂于伤口表面形成一层胶，则效果更佳。可先把壳聚糖溶于加入少量乳酸或盐酸的水中，溶液的 pH 值为 2~5，加入动物胶后，用碳酸氢钠调节 pH 值到 5.7~6.3，一般加入甘油或山梨醇作为增塑剂，乙酸锌或碳酸氢钠作凝固剂。把这种敷料用于皮下脂肪，可形成一层坚韧的外胶层，8 天后，对促进肉芽组织的健康生长，效果令人满意。把壳聚糖乙酸水溶液直接涂于烧、烫伤的伤口，能在伤口表面形成一层柔韧、吸水、透氧、生物相容性好的薄膜。临床患者反映可产生清凉镇痛的感觉。研究者认为，对于一度或二度大面积烧、烫伤的肢干或躯干，可以浸在消毒过的壳聚糖乙酸水溶液中，使病人免受极度的痛苦，防止感染，促进伤口愈合。

以甲壳素的壳聚糖为原材料，可以制成不同临床目的的医用敷料。方月娥等以甘油作增塑剂，制备了壳聚糖/淀粉/聚乙烯醇为基材的含有原儿茶酸（对烧伤、痂有特效的中药）和环丙沙星（杀菌性能最强的抗菌剂）等的复合性生物敷料，发现混合药膜中各药物的释放速率均较其单一药膜的要小。吴清基在这方面做了大量的研究工作，已成功地将壳聚糖无纺布、壳聚糖流延膜、壳聚糖涂层纱布等多种医用敷料用于临床，其中用壳聚糖乙酸溶液制成的壳聚糖无纺布，透气性透水性极佳，用于大面积烧、烫伤，效果良好。研究表明：从壳聚糖制备伤口覆盖膜，含水量 76%，张力强度 6.5MPa，延伸度 210%，撕裂强度 5.3kN/m，具有很好的生物相

容性和抗病毒性，并能促进创面的愈合。日本人用壳聚糖研制成一种气孔容积达 70%~95% 的创面保护材料，适用于 3 度以上的深伤口，这种材料渗出液不易积留，排出快，易于剥离，能加快伤口愈合。US6503527 提出一种甲壳素及其衍生物与透明质酸组成的伤口用止血胶布。将止血胶与具有生物相容性、可生物吸收降解的透明质酸派生的材料相结合。止血胶上本身具有纤维蛋白原和凝血酶组分，当其放到伤口上被激化，此种止血胶开始起作用。传统的止血胶布在使用之前需将纤维蛋白原和凝血酶组成部分混合后立即使用，而此种止血胶在使用前不需要特殊的处理。此种止血胶可广泛应用于医学，尤其是外科中使用。在心血管的手术中可用于针口、缝合线、不规则的放血创口、出血的易碎组织、大动脉的切开、心室破裂等；在耳鼻喉方面的手术上能应用于面部的神经移植、硬脑膜创口的修复、扁桃腺切除术中大量出血等相当数量的外科手术中。刘延敏等按下述方法制备创伤愈合剂：羊毛脂 2 g；乳化剂 0.5 g，加热至 60℃ 混匀，在快速搅拌下将上述混合液加到 120 ml 60℃ 的热水中乳化，得到白色乳液 A，将 0.3 g 乙酸洗必泰溶于 120 ml 去离子水中，加入 3 g 聚乙醇 400，1 g 去污剂，1 g 增泡剂，1 g 低分子量甲壳素，得无色液 B，将 A 与 B 混合，得白色乳液 C，将 C 液装入 250 ml 金属罐中，充入抛射剂即得成品，使用时，将罐倒置，按下阀门即喷出洁白的泡沫，将泡沫涂在使用部位即可。

此外，把甲壳素和壳聚糖制成医用绷带，可用于止血和加速伤口的愈合。甲壳素和壳聚糖纤维制成的医用敷料有非织造布、纱布、绷带、止血棉等，主要用于治疗烧、烫伤病人。该类敷料有以下作用：①给病人凉爽之感以减轻其伤口疼痛；②具有极好的氧通透性以防止伤口缺氧；③吸收水分并通过体内酶自然降解而不需要另外去除；④降解产生可加速伤口愈合的 N-乙酰葡萄糖胺，大大提高了伤口愈合速度。

壳聚糖及甲壳素是制造人造皮肤的理想材料。以甲壳质、壳聚糖为主要原料制成的人工皮肤已应用于临床，青岛海洋大学亦成功

研制出新型敷料——人造皮肤。该敷料在治疗过程中对创伤无刺激、无过敏、无毒性反应，且比常规疗法的愈合速度快得多，是一种很好的治创伤敷料。Jayasree 等也成功地研究了壳聚糖临时人造皮肤取得了一定的成果。将甲壳质制成无纺布状的“人造皮肤”，具有良好的生物相容性，较以往使用的牛皮或猪皮更适合于人体，并且还可吸收从伤口渗出的体液，缓解疼痛。当伤口愈合长出新的皮肤后，这种人造皮肤就会自行脱落，病人没有痛苦。壳聚糖/甲壳素人造皮肤质地柔软、舒适，与创面的贴合性能好，既透气又吸水，不仅有抑菌消炎作用，而且具有抑制疼痛、止血和促进伤口愈合的功能。随着患者创伤的愈合及自身皮肤的生长，壳聚糖人造皮肤能自行溶解并被机体吸收，不但不会留下碎屑延缓伤口的愈合，相反还会促进皮肤再生。壳聚糖人造皮肤的使用免除了常规揭除时流血多及病人的痛苦，对治疗高热创伤特别有效。它的优点是：有利于表皮细胞长成；具有镇痛止血功能；促进伤口愈合；愈合不发生粘连。另外还可以用这种材料基体大量培养表皮细胞。将这种载有表皮细胞的无纺布贴于深度烧、创伤表面，一旦甲壳素纤维分解，就形成完整的新生真皮。现国内外这方面的研究和应用已由创伤敷料发展到皮肤代用品，而利用患者自身细胞培养的皮肤替代物更有着广阔的发展前景。

药剂辅料是药物制剂生产的必需材料，随着药物制剂向“三效”（高效、速效、长效）和“三小”（毒性小、副作用小、剂量小）发展，具有无毒性、无刺激、无免疫源性、无热源反应、不溶血、无致突变性及可自然降解、良好的组织相容性、良好的缓释和控释作用的甲壳素和壳聚糖成为又一个研究热点。

粉剂 精制的甲壳素细粉（ $150\ \mu\text{m}$ ）可用于制备粉剂，如与柠檬酸钙细粉（ $<200\ \mu\text{m}$ ）混合制成粉剂。局部撒布或喷雾，或加到绷带上，能明显促进伤口愈合，愈合速度可提高 55%。如果把甲壳素粉碎精制到 $40\ \mu\text{m}$ ，可把伤口愈合速度提高 25%。难溶性药物如灰黄霉素、苯妥英、苯巴比妥、氢化泼尼松、氟灭酸及消炎痛等与甲壳素或壳聚糖细粉共同研磨，可减小药物结晶颗粒，提

高其溶解性和生物利用度。

颗粒剂 用壳聚糖与相关药物制成颗粒剂，可改善口服制剂在胃肠道尤其在胃内的滞留时间，以提高药物的生物利用率。如用壳聚糖与消炎痛制成一种新型的缓释颗粒含药 50%，体外溶出试验表明，药物释放是缓慢的，而且几乎是完全的。

片剂 用甲壳素或壳聚糖（其含量在 30%~60%）压制的片剂可通过日本十版药典的崩解试验，可作咀嚼片、舌下片或口腔黏膜片直接压片时的稀释剂。甲壳素、壳聚糖或微晶纤维素与淀粉或乳糖配合直接压片，均能很快崩解，甲壳素或壳聚糖比微晶纤维素有较好的润滑性。含甲壳素的片剂崩解性要比壳聚糖好。用直接压片法，将甲壳素及其衍生物与药物混匀，制成分散体，加入润滑剂等直接压片，如阿司匹林壳聚糖片。壳聚糖胺乙酸溶液与阿司匹林在碾磨中搅拌均匀，利用挤压出颗粒，用流化床干燥，整粒后压片。为控制释放速度，可将壳聚糖与海藻酸钠共混。此外用甲壳素和壳聚糖为骨架材料可以制备水溶性药物（心得安）和水难溶性药物（如消炎痛、盐酸罂粟碱）的亲水凝胶骨架缓释片。

另外可利用壳聚糖易成膜的性质做成膜剂。

药物控释系统自 20 世纪 70 年代以来引起了人们的广泛兴趣。一般来说药物载体是由高分子材料充当的，其中包括天然高分子材料。壳聚糖及衍生物在人体内可生物降解，并具有良好的生物相容性，是理想的控释载体材料。壳聚糖与聚乙烯-乙酸乙烯共聚物、壳聚糖与聚氧化乙烯、壳聚糖与（PEO-PPO-PEO）嵌段共聚物的复合物均具有药物缓释性能。壳聚糖与凝胶经反相乳液交联可得到在酸性条件下（pH 敏感）的药物载体，调节共混物组成和壳聚糖的脱乙酰度，释放速度可控。以壳聚糖和合成高分子为原料可以制成敏感性水凝胶。它是一种亲水性但不溶于水的高分子交联网络，具有感知环境（如 pH 值、离子强度、温度、光场、电场等）细微变化的能力，并通过体积的溶胀和收缩来响应这些来自外界刺激的功能，同时水凝胶吸水后还具有生物材料“软而湿”的形态。交联网络内的次价键（如静电相互作用、氢键等）可以随环境可逆地生

成和断裂，从而导致交联网络的溶胀体积发生不连续变化。李文俊等人以壳聚糖及聚丙烯酸为原料，制成了一种以聚电解质 CS/PAA 为基础的交联网络水凝胶膜。实验证明，该水凝胶膜不仅对 pH 值变化非常敏感，而且对离子也显示出特殊的刺激响应性，这些功能为其在药物释放体系等方面的应用提供了可能。已研究的有聚乙烯醇-壳聚糖、纤维素壳聚糖、壳聚糖丝心蛋白、壳聚糖-聚醚、壳聚糖聚丙烯酸等。李文俊等以天然高分子壳聚糖及聚丙烯酸为原料，制成了一种新型的以壳聚糖和聚丙烯酸之间所形成的聚电解质配合物为基础的半互穿聚合物网络水凝胶膜，水凝胶膜中交联组分为壳聚糖。此膜对 pH 值和离子具有敏感性，并受环境刺激可发生可逆溶胀和收缩，因此可制得环境响应药物控释膜。Lee 用壳聚糖及衍生物与藻蛋白酸钠复合制备聚电解质用作缓释药物的微胶囊化，将生物大分子（如白蛋白、胰岛素等）微胶囊化用于口服，可在胃肠中缓慢释放；将人工细胞微胶囊化用于治疗爆发性肝炎。彭湘红等用壳聚糖和丝心蛋白共混制成微球，并用于包合非诺洛芬钙得包药微球，制得缓释剂，用于急慢性、风湿性、类风湿性关节炎和强直性脊椎炎，并减少了用药次数和药物的不良影响。杨福顺等将临床用化疗抗癌药物 5-氟尿嘧啶载于壳聚糖，经体外抗艾氏腹水癌活性研究可知，低分子量的壳聚糖载体药物的活性有所增加，而且作用时间大大延长。Yoshiaki 用直接压片法制备了阿司匹林/壳聚糖缓释片剂。曹宗顺制备了尼莫地平/甲壳素片剂，研究表明甲壳素也具有一定的缓释作用，是一种很好的片剂辅料。

壳聚糖具有独特的聚阳离子特性，可以与海藻酸钠（聚阴离子）通过静电相互作用，在海藻酸钠微囊表面复合一层聚电解质半透膜，从而提高微囊的稳定性和载药量，并可调节药物释放速度。微囊中壳聚糖含量越多，其对海藻酸钠的缓释作用越强，而且在 pH=1.4 的缓冲液中缓释作用明显大于 pH=7.2 的缓冲液。此研究结果可用于对胃刺激性大的药物的剂型设计。舒晓正等用乳化法制备了粒径小于 200 μm 可注射用壳聚糖-海藻酸钠微囊，在壳聚糖-海藻酸钠微囊表面复合的牛血清蛋白持续释放时间从几小时延

长到半个月以上。此外，以壳聚糖和羧甲基纤维素钠为主要辅料，采用复凝法和乳液相分离法相结合的工艺，可以制备水溶性药物头孢氨苄的缓释微囊。

壳聚糖在化妆品中的应用已有一些报道，正日益引起日化行业的兴趣^[33~35]。近年来甲壳素在化妆品领域中需求已呈快速增长之势。甲壳素衍生物因其安全、无毒、良好的生物兼容性，成膜通透性、抗静电性、保湿性及优异的复配性能而在化妆品领域得到应用。

护肤品配方（质量份）

壳聚糖溶液	10	凡士林	1.0
硬脂醇	3.0	鲸蜡基十八烷磺酸钠	1.0
羊毛脂醇	1.0	去离子水	余量

以上配方制成护肤霜，具有保湿润肤、膏体细腻，手感良好特性。

张秋华等研究结果表明：羟甲基甲壳素与羧甲基壳聚糖的吸湿、保湿性能与透明质酸相近。甘油吸湿率在 RH 43% 时为最大，在 RH 81% 时为最小。羟甲基甲壳素与羧甲基壳聚糖的保湿性能优于常用的保湿剂甘油，与透明质酸相当，透明质酸钠的吸湿增加率为 15.8，羧甲基壳聚糖则为 15.2。透明质酸是目前化妆品中应用很广泛的一种基本原料，具有抗衰老、防皱，可增加皮肤弹性等功能。但由于制备工序复杂，成本极高，使其应用受到了限制。而羧甲基壳聚糖的制备工艺简单，原料廉价易得，价格仅为透明质酸的 1/10，用以代替透明质酸可显著降低化妆品的成本。因此将甲壳素的衍生物应用于膏霜中，可使产品具有优良的性能，并能全部或部分代替通常所用的保湿及润湿成分。

参考配方（份）

硬脂酸	3.0	乳酸	2.0
硬脂酸单甘酯	1.5	壳聚糖	0.8
矿物油	2.0	去离子水	84.7
羊毛脂	2.0	香精、防腐剂	适量
非离子乳化剂	4.0		

保湿润肤露实例 (质量分数/%)

氢化羊毛脂	2.0	三乙醇胺	5.0
硬脂酸	3.0	<i>N</i> ， <i>O</i> -羧甲基壳聚糖	3.0
硬脂酸乙二醇酯	3.5	防腐剂	适量
香料	0.5	去离子水	余量

该配方有助于改善干性皮肤，因为羧甲基壳聚糖有极好的保湿性，并在皮肤表面形成光滑柔软的保护膜。

另外口香糖中甲壳素的用量可高达 60% 主要用于胶黏剂。

参 考 文 献

- 1 蒋挺大编著. 甲壳素. 北京: 中国环境科学出版社, 1996
- 2 蒋挺大编著. 壳聚糖. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 3 严瑞暄主编. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 4 程秀华, 王彦辉. 甲壳素在自然界的分布及其制备技术. 泰山卫生, 2002, 26 (4): 32
- 5 陈长春, 吴人洁, 孙康. 甲壳素的酰基化及其在生物材料上的应用. 功能高分子学报, 1997, 10 (2): 276
- 6 俞继华, 冯才旺, 唐有根. 甲壳素和壳聚糖的化学改性及其应用. 广西化工, 1997, 26 (3): 28
- 7 吴朝霞, 邬国铭. 甲壳质的化学反应及其应用. 广东化纤, 1997, (4): 12
- 8 吴兰亭, 周汝盛. 6-*O*-2'-羟丙基甲壳质和壳聚糖的制备及其性能的初步研究. 生物医学工程学杂志, 1992, 9 (3): 269
- 9 杨安乐, 陈长春, 孙康等. 甲壳素的接枝共聚合反应. 功能高分子学报, 1999, 12 (2): 192
- 10 杜予民. 甲壳素化学与应用的新进展. 武汉大学学报 (自然科学版), 2000, 46 (2): 181
- 11 周寿祖. 甲壳素及其衍生物的生产和应用前景. 四川化工与腐蚀控制, 2000, 3 (5): 38
- 12 董学畅, 张淑桂, 戴云等. 从虾蟹壳制备甲壳素及壳聚糖的研究. 云南化工, 1993, (4): 1
- 13 詹永乐, 黄春芳, 陈复生. 家蚕蛹皮制取壳聚糖的最佳工艺条件. 化学通报, 2001, (7): 450
- 14 王建刚, 洗远芳, 张永宁. 柞蚕蛹皮制甲壳质. 吉林工学院学报. 2000, 21 (1): 53

- 15 张虞安, 胡卓逸, 李文平. 养殖对虾头壳的甲壳质的制备和测定. 中国海洋药物, 1993, (3): 40
- 16 王金云, 李平. 甲壳质、壳聚糖的制备. 河北轻化工学院学报, 1995, 16 (1): 48
- 17 张亦飞. 壳聚糖制备工艺改进. 精细化工, 1996, 13 (4): 50
- 18 罗志刚, 杨连生, 高群玉. 羧甲基壳聚糖的研究进展. 淀粉与淀粉糖, 2002, (4): 20
- 19 徐鑫, 王静. 甲壳质和壳聚糖的开发及应用. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34 (1): 95
- 20 杨彪. 甲壳素(壳聚糖)在缓释颗粒复混肥中的应用研究. 贵州化工, 2001, 26 (3): 3
- 21 CN1363215
- 22 薛兴成. 甲壳胺的降解特性与薄片粘合剂. 烟草科技, 2000, (8): 10
- 23 许萍, 夏文水, 宁敏. 不同脱乙酰度壳聚糖与烟草薄片主要性能品质关系的研究. 安徽农业大学学报, 2002, 29 (3): 316
- 24 王鸿博, 高卫东. 甲壳素及壳聚糖在纺织工业中的应用. 新纺织, 2003, (2): 26
- 25 CN1008108
- 26 汪多仁. 甲壳素、壳聚糖的生产及其在造纸工业中的应用. 黑龙江造纸, 2000, (2): 3
- 27 张光华, 杨建州. 壳聚糖改性及其在造纸中的应用. 造纸化学品, 2002, (2): 32
- 28 奇云, 杜润才. 甲壳质及其衍生物的制备与应用. 现代化工, 1995, (1): 15
- 29 黄光佛, 卿胜波, 李盛彪等. 多糖类生物医用材料-甲壳素和壳聚糖的研究及应用. 高分子通报, 2001, (3): 43
- 30 Whitmore E, et al. Haemacure Co. US 6503527. 2003
- 31 刘流, 刘晓岚, 王云普. 甲壳素、壳聚糖在医药领域的应用. 辽宁化工, 2001, 30 (12): 537
- 32 刘延敏, 韩刚, 金光灿. 利用甲壳素研制创伤愈合剂. 辽宁化工, 1999, 28 (4): 215
- 33 陈春华. 甲壳素系列衍生物的制备及其在化妆品中的应用. 适用技术市场, 2000, (10): 39
- 34 王月英. 甲壳素及其衍生物的开发应用. 甘肃轻纺科技, 1997, (4): 35
- 35 张文清, 柴平海, 金鑫荣等. 壳聚糖及其衍生物在化妆品中的应用. 高分子通报, 1996, (2): 73

第 6 章 黄原胶类胶黏剂

6.1 概述^[1~4]

21 世纪被认为是多糖的时代（其中包括微生物多糖、植物多糖和菌类多糖）。在过去 20 多年中，对微生物多糖及其衍生物的鉴定、分类和商品化等方面已取得了长足的进展。各种新类型的微生物多糖胶的筛选正在世界范围内积极进行，一些来源于不同微生物的能产生某些特殊性质的新型微生物多糖胶也已不断问世，如结冷胶（gellan gum）、短梗霉多糖（pullulan，也称普鲁兰）等。然而黄原胶（xanthan gum）却是惟一已在食品、工业、医药、油田等许多行业中得到广泛应用的具有重大商业价值的微生物多糖。

黄原胶又称汉生胶、黄单胞多糖，是一种由假黄单胞菌属发酵产生的单胞多糖，是由淀粉在甘蓝黑腐黄单胞菌的作用下，切断 1,6-糖苷键，打开支链后，再按 1,4-键合成直链组成的一种酸性胞外杂多糖，作为一种阴离子的高分子聚合物，易溶于水，形成亲水溶胶，是一种可降解性的绿色表面活性剂。1955 年美国农业部研究院北部地区研究中心开始从事黄原胶的研究。自 1964 年美国 Mevck 公司下属的 Kelco 公司首先投入工业化生产以来发展迅速。根据不同的用途，产品分为工业级和食品级两个等级。Kelco 公司对黄原胶的性能、应用做了大量的研究工作，尤其是在各类食品中的应用做了许多基础性试验。1969 年美国 FDA 批准黄原胶用于食品领域，1971 年至 1977 年欧洲一些国家先后批准黄原胶作为食品添加剂，1983 年联合国粮农组织和世界卫生组织（FAO/WHO）批准黄原胶可正式作为世界范围的食品添加剂。迄今为止黄原胶的生产国家有美国、法国、英国、加拿大、德国、奥地利、挪威、日本、澳大利亚、荷兰、巴西、意大利、韩国、罗马尼亚和中国，但

能够大规模生产黄原胶的公司只有美国、法国、奥地利和日本。世界总产量约 10 万吨/年，需求量增长率每年 7%~8%，Kelco 公司是世界上最大的黄原胶生产商，美国 ADM 公司正在着手建设大规模黄原胶生产装置。从世界黄原胶所占有的份额看，美国 NutraSweet Kelco 公司占 62%，位居第一；法国 Rhone-Poulenc 公司占 21%，名列第二；瑞士巴塞尔的 Jungbuhler 公司和 SBI 公司各占 11%和 6%，而中国黄原胶市场在世界黄原胶市场上几乎不够份额。由于黄原胶的大分子特殊性和胶体特性，具有良好的乳化性、增黏性、假塑性、触变性、颗粒悬浮性、耐酸碱、耐高温、抗盐钙性，据国外报道其应用覆盖面多达 20 多个行业，数十种产品中。主要有：食品、石油、地矿、医药、轻纺、陶瓷、搪玻璃、印染、香料、化妆品、胶黏剂、造纸、建筑、重力选矿、湿法冶金、农药、消防、炸药、涂料、洗染、照相、录像带、墨水等。在美国和西欧约有 30%~40%的黄原胶用于石化行业，仅全球石油行业钻井和三次采油方面需要黄原胶 90 万~100 万吨，足见其巨大的市场潜力。

自 20 世纪 70 年代末，我国南开大学、山东省食品发酵所、中科院生物所、四川省抗生素工业研究所、郑州工业大学生化中心和河南省科学院生物所等单位相继开展了黄原胶的研究工作。苏州制药二厂、成都制药四厂、成都制药五厂都曾试产过黄原胶。由于国内市场不断扩大，黄原胶价格上扬，一些科研、生产单位联手合作加强对生产工艺及设备的攻关，生产技术有所突破，陆续建设和扩建了几家 300~500 吨/年的生产装置。河南商丘、江苏六合等地正在筹建 1000 吨/年以上规模的装置。辽宁鞍山蓝色集团股份有限公司已得到国家计委批准建 1800 吨/年生产装置，生产形势发展良好。我国生产能力约 4000 吨/年，近期市场需求量约 8000 吨/年，其发展前景较好，特别是黏度高、品质好的产品，更是供不应求。国内黄原胶生产虽有每年数千吨的产量，但产品质量离国际市场要求尚有较大距离。目前黄原胶生产厂大多只生产黄原胶，或用其他几种水溶性胶与黄原胶做简单的复配，如冰淇淋专用胶、火腿专用胶等。

近年来人们对黄原胶的研究十分感兴趣，是由于它具有奇特的流变学行为和这些行为具有的广泛用途。黄原胶与纤维素的衍生物混合液体具有优良的流变学性质，与食品、医药、化妆品均有密切关系。近年来对于黄原胶的流变学研究占有相当突出的地位。

6.2 黄原胶的性能

6.2.1 黄原胶的结构^[5]

黄原胶 (xanthan gum) 是由植物的细菌性病害甘蓝黑腐病产生的。黄原胶大分子经历了几百万年的进化过程。黄原胶是细菌的防护性物质，是一种生存手段。它具有一种非同寻常的理化性质，对于热解、化学的、物理的和生物的降解均具有强的对抗作用，而且黄原胶对多种植物胶具有特异性的凝集反应，是病原菌识别寄主植物的方式。这就是黄原胶高分子化合物的起源。

黄原胶是一种多功能的生物高分子多聚物 (结构见图 6-1)。通过研究表明，它是由葡萄糖、甘露糖、葡萄糖醛酸、鼠李糖醋酸纤维素和丙酮酸组成的阴离子杂多糖，分子量大约是 5×10^6 Da，基本骨架是由 β -1,4-葡萄糖连接而成的直接纤维分子，并每隔一个葡萄糖单体都在葡萄糖的 3 位上连接一个三糖的侧链。此侧链是由一个葡萄糖醛酸、甘露糖、鼠李糖组成的，而且甘露糖、鼠李糖分别带有酰基和丙酮酸基 (后来大多数文献认为侧链是由两个甘露糖和一个葡萄糖酸组成)。因此，从化学上说黄原胶是一个阴性异质多糖，它的重复单位为五个单糖所组成的：其中有两个葡萄糖，一个葡萄糖酸，两个甘露糖。由葡萄糖形成一条主链，间隔一个葡萄糖分子形成一个侧链。侧链的顺序为甘露糖-葡萄糖酸-甘露糖，其中甘露糖一端直接连在葡萄糖上，这个甘露糖称之为内部甘露糖，在侧链末端的甘露糖称之为外部甘露糖。

黄原胶是一种具有超高分子量的细菌胞外多糖，只溶于水中。由于其侧链上含有可电离的三糖基团，表现出很强的聚电解质行为，因而给分子量及分子量分布的测定带来许多困难。许多学者对黄原胶的分子量进行了研究，但由于测试方法和实验条件以及样品

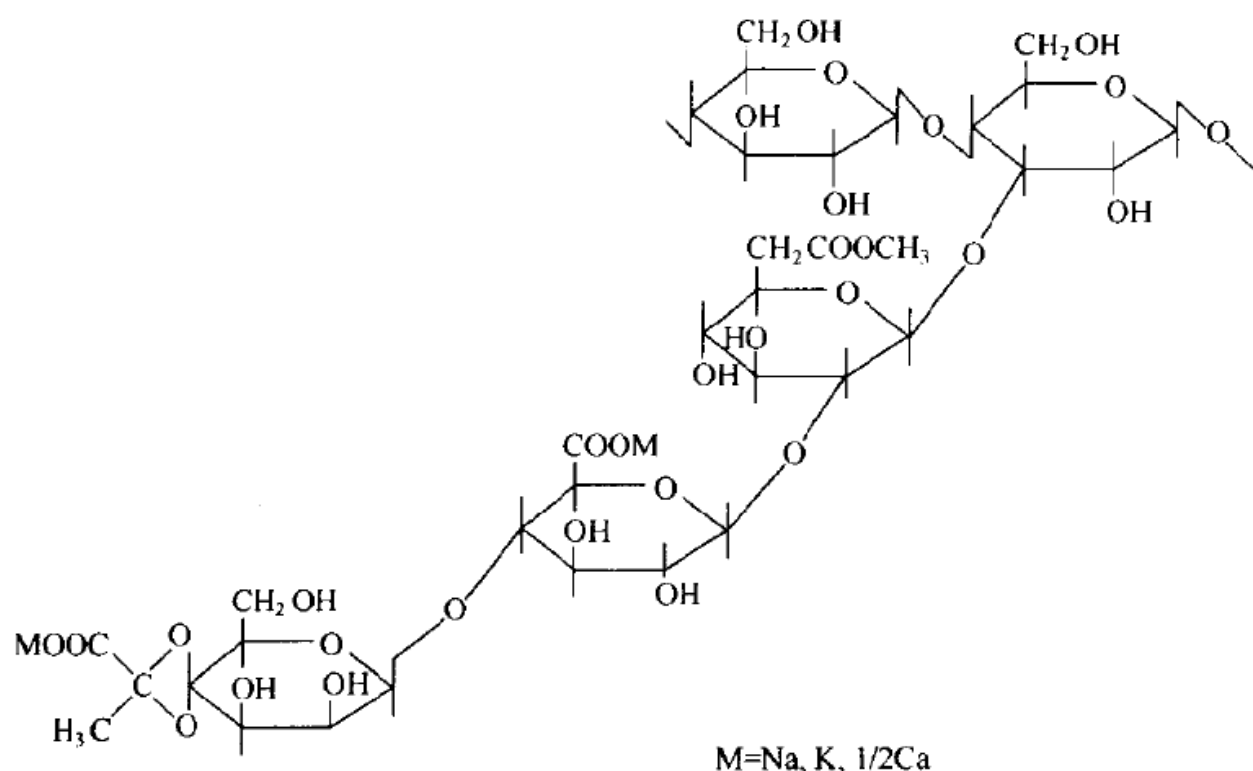


图 6-1 黄原胶的结构

的差异，得到的结果不尽相同。电镜结果表明，黄原胶的分子量为 6×10^6 Da；Dintzis 等人用经典光散射法测定经 90°C 加热 3 h 后的 4 mol/L 尿素的黄原胶溶液，其相对分子质量为 2×10^6 。而未经加热的天然黄原胶的分子量为 $13 \times 10^6 \sim 50 \times 10^6$ Da，Southwick 等利用动态光散射法，在浓度小于 0.01% 时，测得黄原胶在 4 mol/L 尿素溶液中的扩散系数，利用这一数据和特性数值，算出黄原胶的相对分子质量为 2.16×10^6 ；Holzwarth 利用区域沉降辅以荧光示踪的方法，在 NaCl 水溶液中测得天然黄原胶的 $\bar{M}_w = 14.8 \times 10^6$ 。

在 1972 年 Rees 提出了黄原胶在水溶液中的双螺旋结构。以后人们用不同的测定方法来进一步证实它的双螺旋结构。用沉降系数确定了黄原胶双螺旋结构，结果表明每一螺旋葡萄糖残基之间距离是 $0.47 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ ，螺旋直径为 $2.4 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$ ，螺旋长度为 $120 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ ；用胶渗透色谱法，研究了黄原胶分子双螺旋与单螺旋之间的相互转化的现象；用各相同型液态晶体的相平衡证明黄原胶是一种双螺旋的刚性分子；用旋光分析方法研究了黄原胶中乙

酰和丙酮酰基团对自身双螺旋结构变化的作用。1975 年 Jansson 等发现黄原胶的主链由两个 D-葡萄糖分子经 β -(1 \rightarrow 4)-核苷键连接构成线性的纤维素结构，主链上的每个 D-葡萄糖分子有一条由两个 D-甘露糖分子和一个葡萄糖醛酸分子组成的侧链，有的侧链还有乙酸和丙酮酸，由于侧链含有酸性基团，因此黄原胶在水溶液中呈现多聚阴离子特性。黄原胶分子的带电荷侧链反向缠绕纤维素主链，形成类似棒状的一级刚性结构；黄原胶分子间靠氢键形成双股的二级螺旋立体结构；双股螺旋结构间靠微弱的非共价键结合，排列成整齐的“超级接合带状”的三级螺旋聚合结构；在极稀 ($<1\%$) 的水溶液中，不加热时黄原胶呈现典型的四级菊花状聚集结构。王德润等用透射电镜研究了单个黄原胶分子形貌，用扫描电镜研究了温度、超声波和浓度等因素对黄原胶分子形貌的影响，证明黄原胶分子由 40 余个亚基组成了右手双螺旋结构。他们用 GPC 研究了在水溶液中黄原胶的构象，发现黄原胶在水溶液中多以缔合态存在，少量以单分子态存在，在缔合态和分子态之间存在动态平衡，缔合态为多分子分段两两缔合呈右旋双螺旋构象。另有人用 SEM 和 TEM 的方法确定了黄原胶的相对分子质量为 $(6 \times 10^6) \sim (25 \times 10^6)$ ，研究表明黄原胶的物理结构是由许多亚单位侧链组成的，每一个侧链的直径是 2 nm，它们以右手双螺旋或三螺旋排列，直径大约是 4 nm；还研究了黄原胶双螺旋分子的热稳定性；研究黄原胶双螺旋分子在盐溶液中的结构变化；用扫描电镜研究了黄原胶分子的双螺旋结构并与 X 射线的研究结果加以比较说明了两种研究结果的一致性。在 80 $^{\circ}\text{C}$ ， $\text{pH} = 1 \sim 4$ 条件下水解黄原胶时，易感受的部位在侧链末端的 β -甘露糖上，此时用黏度测定和旋光测定表明黄原胶双螺旋分子没有发生变化。突变体产生的多糖即使无侧链末端，其双螺旋分子结构亦无变化。同时有人研究了黄原胶单股链、双股链、三股链之间的变化，有的实验证明黄原胶在它吸热的最高点上也能保持双股链的稳定性。

Cairns 等用 X 射线衍射技术对黄原胶与角豆树胶链之间的凝聚作用进行了研究并指出，这是一种寄主与它的病原菌之间的识别

模式，且是黄单胞菌在植物维管束内的粘连作用。在 1992 年 Toko Masskuni 进一步指出黄原胶侧链末端上 D-甘露糖半缩醛基的氧原子与植物多糖半乳甘露聚糖上的 D-甘露糖 C₂ 位羟基相结合，这是病原菌识别寄主的作用机制。因此说黄原胶与众多植物胶之间在空间构型上精细地嵌合，以及在功能基团上的结合反应说明了这是病原菌与寄主植物之间在分子水平乃至在原子水平的关系，这就是高分子化合物黄原胶分子结构的起源和种种奇特的理化性状的原因。

总体认为，黄原胶是由野油菜黄单胞菌发酵生产，可用异丙醇提取和纯化的一种高分子量的微生物多糖胶，由 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、乙酰基和丙酮酸组成的重复结构单元。相对分子质量在 $(2 \times 10^6) \sim (50 \times 10^6)$ 之间，具双螺旋的半刚性结构，一般以钾盐、钠盐或钙盐的形式存在。它的一级结构是由 β -(1→4) 键 D-葡萄糖基主链与三糖单位的侧链组成；其侧链由 D-甘露糖和 D-葡萄糖醛酸交替连接而成，分子比例为 2 : 1；三糖侧链由在 C₆ 位置带有乙酰基的 D-甘露糖以 α -(1→3) 键与主链连接，在侧链末端的 D-甘露糖残基上以缩醛的形式带有丙酮酸，其高级结构是侧链和主链间通过氢键维系形成螺旋和多重螺旋。其生物合成的途径认为如图 6-2 所示。

6.2.2 黄原胶的主要性能^[6~9]

黄原胶为白色或淡黄色的粉末，无臭、无味。它具有纤维素葡萄糖的主链，含有三糖的侧链，有些侧链带丙酮酸和乙酸基团，因此具有许多优良的特性。由于黄原胶是一种对液体流变性质有特殊控制能力的物质，对于液流改性方面具有极其优良的、不可替代的特殊性质。以下介绍其主要的性能。

高效的增黏性 通常，水溶性高分子常作为液体流变的调整剂使用时，期望的重要效能之一就是增黏效应，黄原胶可以极低的浓度或极微的加入量就可达到高效的增黏作用，从而成为传统增黏剂必然替代品。1% 溶液的黏度为 1.4~2.0 Pa·s，在水溶液中其分子侧链紧密缠绕葡萄糖组成的纤维素主链，在侧链保护下，使酸碱和生物酶难于作用于主链，使黄原胶水溶液具有强的耐酸碱和抗生

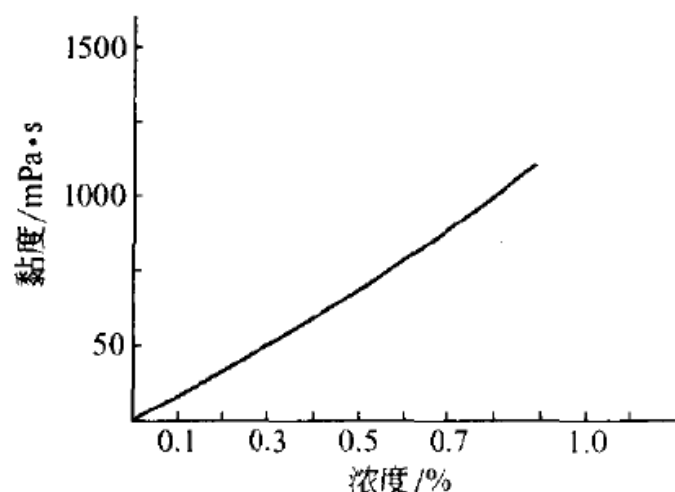


图 6-3 黄原胶的浓度与黏度的关系

粉体粒子表面，这时如果搅拌分散不充分时，表面水合反应的粉体粒子间相互黏结而形成含有干粉的“面疙瘩”，因而进一步阻碍了溶解。若出现了这种现象时，充分溶解需要相当长的时间。为防止出现这种“面疙瘩”现象，可以采取改善溶解分散设备，或者采用溶剂预分散以及和其他粉体预混合等措施。另外，国外目前还开发出一种提高了粉体粒子分散性的、可避免出现这种“面疙瘩”现象的新型黄原胶产品，并开始在市场销售。黄原胶与各种酸碱有很好的相容性，可直接溶于多种酸溶液，如 5%（体积）的硫酸、硝酸、乙酸，10%（体积）盐酸和 25%（体积）磷酸。这些溶液在常温下可稳定数月之久。它也能溶于 NaOH 溶液并具有增稠特性，这种高碱性的、黏稠的溶液在 25℃ 下十分稳定。另外还可与甲醇、乙醇、异丙醇以及丙酮互溶，但溶剂超过 50%~60% 时，则引起黄原胶的沉淀。黄原胶不溶于多数有机溶剂，在 25℃ 下可溶于甲醛，在 65℃ 下可溶于甘油和乙二醇。

显著的假塑性 黄原胶的另一主要特性是显示假塑性。这种特性在液流力学中称为假塑液流特性。当黄原胶的水溶液在受到一外在的剪切力或剪切速度时黏度立即降低，当该剪切力一消失，则马上又恢复原有黏度，而且黏度的降低及恢复极其迅速，几乎没有时间间隙。从图 6-4 中可看出黄原胶溶液黏度随转

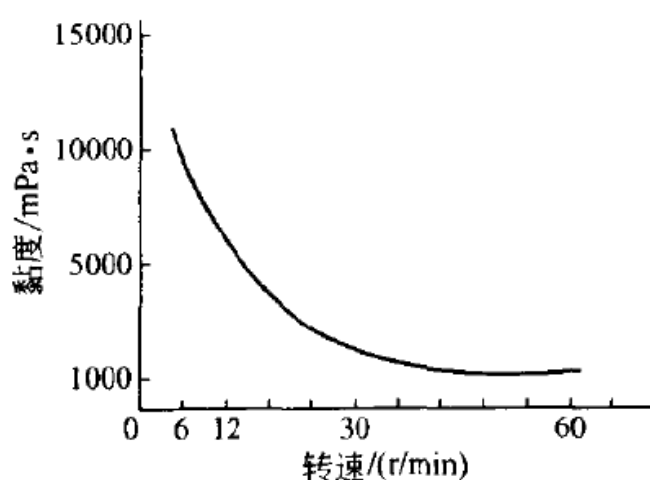


图 6-4 转速与黄原胶溶液黏度的关系

速增加而降低，即所受剪切力越大，其黏度急剧降低，6 r/min 黏度和 60 r/min 黏度比值越大说明其触变性或假塑性越好。这种假塑性广泛地应用于涂料、清洗剂、蜡类、胶黏剂、杀虫剂、除草剂、杀菌剂等多种产品中。对这类产品来说，贮存时为了防止分散物沉淀以及喷涂后为了防止出现流挂而必须使其保持一定黏度，但在雾化喷涂时为了容易施工或作业则需要降低其黏度，黄原胶水溶液具有的这种假塑性正好适合于这类产品的性能要求。特别是在倾斜面或垂直面施工或作业时，更能充分显示其功能作用。在应用黄原胶假塑性的同时，如果采取与其他增黏剂配合或对黄原胶的液流性进行改性，则可以使这类产品既有良好的防流挂性又有满意的流平性，从而大大提高产品的质量及性能。

对悬浮及乳化的良好稳定性能 在相同条件下，黄原胶水溶液的屈服强度大大高于普通增黏剂。众所周知，只有当固体粒子的沉降作用力等于或低于水溶液的屈服强度时，固体悬浮粒子才不会出现沉降，所以为了保证产品质量，必须调整提高其水溶液的屈服强度。由于黄原胶水溶液高的屈服强度以及前述的假塑性，在未受到外力作用时则能保持高的黏度及屈服强度，因而黄原胶可以低浓度、低添加量生产出耐长贮、高稳定化的分散悬浮类产品。黄原胶在乳液中也同样具有极其理想的乳化稳定作用。例如在水溶性的金属加工用油剂等产品中均可用为乳化稳定剂使用。即使贮存很久时间后仍能使油粒子保持分散悬浮状态，防止油、水出现分离现象，大大提高了这类产品的贮存性能。而且，加入了黄原胶的这类产品，即使多次反复打开包装容器使用亦不会使其变质，因而大大提高了产品的商品价值。

不受温度影响的稳定性 普通增黏剂水溶液，随着温度升高黏度降低，而黄原胶水溶液黏度几乎不受温度变化的影响，10~94 ℃ 下黏度变化很小，即使浓度极低的水溶液其黏度也显示出极高的稳定性。黄原胶溶液在-4~93 ℃ 范围内反复加热、冷冻，其黏度基本不变。当温度高于 100 ℃ 时，溶液黏度降低，冷却后其黏度又有所恢复，一般可恢复到原有黏度的 80%。黄原胶在水溶液中是

类杆状形态。黄原胶的水溶液热稳定性引人注目，而且表明这种稳定性取决于多聚物浓度和介质的盐浓度。黄原胶的这种理想的耐热稳定性，可以有效地防止产品在夏季高温下贮存时降低黏度及屈服强度而出现沉降或分离。目前在石油二次回收、溶剂型高泡沫灭火剂等多种产品中得以应用。

不受 pH 值影响的稳定性 黄原胶水溶液几乎不受 pH 值变化的影响，即使对于强酸、强碱也较稳定。表 6-1 中 pH 值为 3~11 时，黄原胶黏度变化甚微；当 pH=1 时黄原胶黏度下降约 13%；pH=13 时，黄原胶状态有一定的影响。这种 pH 值的稳定性也是黄原胶产品的重要指标，如果一个产品在酸性范围内发生沉淀，这是不合格产品（见表 6-1）。黄原胶很容易溶解在 5% 的乙酸、硫酸、硝酸或氢氧化钠及 25% 的磷酸中。国外在一些配合有盐酸、磷酸、硝酸、氢氟酸的除锈剂、除膜剂、清洗剂、侵蚀剂等产品中以及配合有氢氧化钠、氢氧化钾的管道清洗剂、焙烘炉箱清洗剂、脱漆剂等产品中广泛地使用着黄原胶。其和前述的稳定分散悬浮性能配合，可作为沸石或水泥粒子等的分散稳定剂使用。

表 6-1 黄原胶水溶液与 pH 值的关系

项 目	pH 值						
	1	3	5	7	9	11	13
黏度(转速 60r/min)/mPa·s	1110	1230	1260	1270	1160	1180	1300
剪切值	6.8	7.3	7.8	7.5	7.1	7.5	7.8

良好的兼容性^[10] 黄原胶这类生物胶与聚丙烯衍生物合成高分子类及硅酸铝镁等无机类增黏剂不同，和多种物质在同一溶液体系中有良好的兼容性，特别是和盐类的兼容性方面。盐的金属离子可使黄原胶的分子结构更稳定，从而具有较高的黏度稳定性。电解质对于黄原胶的影响取决于胶的浓度，在低于 0.15% 时加入一种电解质，例如氯化钠则轻微地降低黏度；然而在高浓度下，电解质起到了相反的作用，在氯化钠浓度为 0.02%~0.07% 时达到高峰，在这个水平上加入盐只对黏度有很小的影响或者无影响。二价的盐如钙和镁对于黏度的影响同于钠。为保持黄原胶溶液有着最适宜的

流变性和稳定性，需要 0.07% 的电解质。在溶液中有 0.1% ~ 0.5% 氯化钠时就可增加黄原胶的热稳定性，例如，在 1% 浓度的黄原胶中含 0.1% 氯化钠时，加热到 110 ℃ 保持 30 min，黏度减少 10%，同样的条件，若在蒸馏水中则黏度损失达 25%。可以利用食盐等中性盐的存在，在增加溶液黏度的同时，还可以提高对酸、碱、表面活性剂等化学药品的稳定性。黄原胶与瓜胶结合使用时可赋予极好的热稳定性和合乎要求的流变性，它们和印染浆中的多数成分互溶，而黄原胶自身的洗出特性也成效极好，由此已使黄原胶广泛用于地毯、丝绸等印染行业中。黄原胶与海藻酸钠等增稠剂互溶性好，在并用时可大大提高增稠效果，并随其用量增加黏性增长，因此已将黄原胶与其他增稠剂并用于纺织印染业。

理想的冻融稳定性 一般乳化类或分散悬浮类产品经过冻-融过程后性能变得不稳定，容易产生沉淀、分离或凝集等，但是在配方中添加黄原胶后就可有效地提高其冻-融性。在胶黏剂、乳胶、涂料等产品中应用后，不但提高了冻-融稳定性，还同时提高其分散悬浮稳定性、增黏以及改善流变性。

酶和氧化剂的影响 酶如常见的蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、果胶酶和淀粉酶，在溶液状态下均不能水解黄原胶。黄原胶与其他多聚物一样，在溶液状态下均可被强的氧化剂降解，这些氧化剂是过氧化物、过硫化物和次氯酸盐。在升高温度时会使黄原胶降解加速。

毒性 小鼠经口 $LD_{50} > 10$ g/kg。家兔服用 45 g/kg，狗服用 27 g/kg，如此大剂量的黄原胶不产生致死性，不产生毒性病症，家兔和狗的内部器官内也不发生变化。家兔长期（104~105 周）口服黄原胶，经组织病理学观察表明，对照组与实验组无明显差异。对狗的长期（107 周）口服黄原胶试验也表明无任何不良影响。用黄原胶对白化兔三代繁殖进行研究，经亲代兔和同胎后代的精确计算确定，证明黄原胶对白化兔的繁殖没有不良影响。ADL：0~10 mg/kg。1987 年 JBCFA 决议，ADI 值“不需规定”。

在实际应用中往往要研究黄原胶与其他的天然的或者合成的多

聚物的相互作用。黄原胶与玉米淀粉相互作用增加了黏度系数和黏弹性。黄原胶与聚丙烯酰胺相互作用，增加了聚合物的热稳定性和剪切稳定性。

6.2.3 黄原胶的质量指标

在产品质量方面，有工业级和食品级，中外产品质量标准基本相同，见表 6-2。工业级产品质量由生产厂家和用户商定。

表 6-2 黄原胶的质量指标

项 目	GB 13886—92 (中国 1992)	FAO/WHO (1986)	美 国 (1981)
黏度/mPa·s	≥600		≥600
干燥失重/%	≤13	≤15	≤15
灰分/%	≤13	≤16	6.5~16
氮含量/%	≤1.7	≤1.5	
丙酮酸含量/%		≥1.5	≥1.5
砷(As)含量/×10 ⁻⁶	≤3	≤3	≤3
铅(Pb)含量/×10 ⁻⁶		≤5	≤5
重金属合计含量/×10 ⁻⁶	≤10	≤30	≤30
异丙醇含量/mg·kg ⁻¹		≤50	≤750
细菌总数/个·g ⁻¹		10000	
霉菌数/个·g ⁻¹		300	
致病菌		不得检出	
外观	类白色或浅黄色粉末		
粒度			
	通过 80 目		

陈有舜等^[11]通过对 Kelco 公司和 Rhone-Poulenc 公司产品的化验分析对比和有关部门查新证明，国产黄原胶与国外两大公司产品有六大差距：①外观色度较深；②成品颗粒不够均匀；③1%溶液黏度偏低，且透光率差；④成品灰分指标略高；⑤卫生指标中总平板数、霉菌和酵母菌含量较高；⑥单耗指标较高。

6.3 黄原胶的制备^[12~14]

目前，国内外黄原胶生产工艺路线大体相同，我国与先进国家相比只是在规模、发酵技术、设备、溶剂类型及消耗、能耗等方面

有差距外，其他基本一致。生产一般分为发酵和提取两个工段。工业化生产方法是采用微生物发酵来制取。选择合适的微生物菌种，调配含碳培养液，在一定条件下发酵即得黄原胶混合物，再经分离提纯等后加工即得所要求产品。黄原胶的发酵生产，可采用分批发酵、半连续发酵和连续发酵等方式，以及在不同种类的发酵设备上生产。目前最常用的发酵方式为分批发酵。野油菜黄单胞菌为最理想的发酵菌种，一般都是在搅拌罐中进行。

黄原胶生产菌大多采用野生型菌株，是十字花科植物黑腐病的病原细菌——野油菜黄单胞菌，可从土壤中和植物的病原体上分离筛选到。在黄单胞菌属中，能产生这类多糖的种很多，但能用于生产的很少。一般认为野油菜黄单胞菌是生产黄原胶的理想菌株。它产胶量多，黏度大，胶的理化性质比较好。在黄原胶产生菌的研究中，我们将主要论述十字花科黑腐病。这种菌是常见的植物病原菌，在天然状态下可产生大量的黄原胶。Young 等人对十字花科黑腐病（又名甘蓝黑腐病）特征进行了描述：革兰氏阴性反应，杆状， $0.4\text{ nm}\times 1.0\text{ nm}$ ，单鞭毛，好气，过氧化氢酶阳性，硫化氢反应阳性，氧化酶阴性，hydrolysetweeng，不还原硝酸盐，不产生吲哚。该菌分泌一种胞外多聚糖，即所说的黄原胶，还产生一种黄色色素，该色素具有特征性光谱，已成为种间分类的依据。甘蓝黑腐病这一个种就可引起 14 种病害。该菌分布广，寄主范围大。根据寄主与在 SX 培养基上的反应可分出许多“小种”。一般以 XCC-NAU92 为菌株，由野生型甘蓝腐黄单胞菌 XCCNAU-1 经 DES 和 LIC 复合诱变得黄原胶生产菌株。采用甘蓝黑腐黄单菌种经发酵制取黄原胶，再经分离提纯得成品。

黄原胶是由甘蓝黑腐黄单胞菌发酵生产的一种酸性胞外杂多糖。在黄原胶生产中，发酵培养是决定生产成功与否的重要因素之一。它不仅对黄原胶的产量影响很大，而且对产物的质量和性能也有一定的作用。因此，选择适合工业生产的发酵培养基尤为重要。黄原胶工业化生产所用碳源的浓度为 $1\%\sim 5\%$ 。将逐级放大的甘蓝黑腐黄单胞菌种接种到灭过菌的营养液发酵罐内，使发酵液的

pH 值为 7.0, 于 30 ℃ 下发酵 72 h 后生成黄原胶。一般黄原胶工业生产的发酵培养基, 是以碳水化合物为碳源, 有机氮或无机氮为氮源, 还包括一些无机盐和微量元素所组成。碳源主要是葡萄糖、蔗糖、淀粉等。葡萄糖是生产黄原胶的最佳碳源, 蔗糖被认为优于葡萄糖, 但其浓度不能超过 4%。另外玉米淀粉也是黄原胶生产中的最佳选择材料, 其转化率可达到 68.3%。氮源主要有蛋白胨、酵母粉、玉米浆和一些无机氮化合物, 其中有机氮源要优于无机氮源, 硝酸盐和硝酸铵盐要优于硫酸铵盐。南京农业大学生产黄原胶所用的培养基成分是: 蔗糖, 玉米淀粉, 氮源 X, 鱼粉, CaCO_3 , MgSO_4 , 其中 C/N 是: 蔗糖(玉米淀粉)/氮源 X=60.0/1.0, 蔗糖(玉米淀粉)/鱼粉=60.0/10, 所用菌种为 XCCNAU-92T, 发酵条件为 30 ℃, 120 g/min, 72 h。使用蔗糖的产量为 36.25 g/kg, 碳源转化率 72.5%, 发酵液黏度为 17200 mPa·s; 使用玉米淀粉为原料, 产量为 35.27 g/kg, 碳源转化率为 70.5%, 发酵液黏度为 15000 mPa·s。

黄原胶工业化生产发酵原料还逐步采用一些工业和农副产品来代替, 如水解乳清、谷物水解物、大豆饼粉等。在黄原胶发酵培养基中添加某些氨基酸如谷氨酸可增加黄原胶的产量。硝酸钠作为氮源可促进黄原胶的生产。一般有机氮源要优于无机氮源, 1% 的玉米浆作为氮源时, 可增加黄原胶的产量。某些无机离子和微量元素也能对菌体生长和产物的合成产生影响, 如氮、磷、镁对生长有刺激作用, 氮、磷、硫对产量有直接影响。发酵培养基成分也能间接地起到提高产量的作用。

黄原胶生产的最适碳源浓度为 1%~5%, 葡萄糖浓度超过 5%, 其转化率会降低。这个问题可通过中间补料的方式解决。4% 的葡萄糖和蔗糖是最佳的起始浓度。用此方法可将 7% 的葡萄糖转化成 5% 的发酵产物, 但发酵周期要延长到 136 h。采用适合的 C/N 比是黄原胶发酵高产的关键。通常在限氮的条件下, 采用高 C/N 比的发酵培养基有利于黄原胶的合成。高产的黄原胶转化率可达 70%~80% 的水平。在黄原胶发酵培养基中添加一定量的有

机酸对黄原胶的产量有促进作用。柠檬酸加入的最佳浓度为 4.7~9.4 mmol/L, 在不控制 pH 值的发酵条件下, 也能刺激黄原胶的生成, 但在控制 pH 值的发酵过程中削弱了这种有利的作用。琥珀酸、丙酮酸、 α -酮戊二酸等也能刺激黄原胶的合成。由谷粒制备的葡萄糖浆, 除能供给碳源外还能供给一种有益的氮化物。柑橘废物和提取物完全可以代替葡萄糖进行黄原胶固体发酵生产。酪蛋白及酪蛋白酸盐可作为氮源, 发酵 24 h, 其 0.1% 浓度的溶液黏度可达到 90 mPa·s。采用上述粗制原料可大大降低发酵培养基的生产成本, 但材料不经过特殊处理会影响到最终产品的质量。

发酵培养基成分对黄原胶的产量影响很大, 而且对产物的质量和性能也有一定的作用。发酵培养基中的一些无机离子和无机盐对发酵产物的黏度和丙酮酸含量有明显的作用。在合成培养基中, 加入 0.1% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 总磷量在 0.25% 的条件下可实现高丙酮酸的黄原胶的生产, 最终产物的丙酮酸含量可达 4.1%。 CaCO_3 和 KH_2PO_4 是影响黄原胶产量和质量的重要因子, 在适量的条件下可减少胞外的蛋白质合成, 提高黄原胶的产量。碳酸钙除了具有缓冲 pH 值的作用外, 对黄原胶的生物合成具有明显的促进作用。

黄原胶发酵的产量和质量除受发酵培养基组成成分的影响外, 还取决于发酵过程的所有发酵环境参数。影响黄原胶发酵的因素主要有温度、溶氧、pH 值和剪切速率。

(1) 发酵温度对黄原胶产量和质量的影响

早期的研究报道, 黄原胶发酵过程的菌体生长温度在 24~30 °C, 黄原胶生成的最适温度为 28 °C。进一步提高发酵温度, 会降低产物的发酵黏度。还有的研究提出, 在分批发酵中, 发酵温度变化范围在 22~35 °C 之间。在 24 °C 或低于 34 °C 时黄原胶的形成明显滞后于细胞生长, 呈典型的次级代谢方式; 但在 27 °C 或高于 27 °C 时黄原胶的生物合成伴随着细胞生长从指数期到稳定期; 35 °C 时细胞生长非常缓慢, 比生长速率接近 0; 22 °C 时的细胞产量为 0.53 g/g 葡萄糖, 33 °C 时细胞产量则减少到 0.28 g/g 葡萄糖; 而相应的黄原胶产量则由 54% 增加到 90%, 黄原胶生物合成的比速

率也随温度的增加而增加。在上述温度变化范围内，黄原胶中丙酮酸含量亦从 1.9% 增加到 4.5%，在 27~30℃ 之间黄原胶变化最大。这些结果表明，细胞生长的最适温度为 24~27℃ 之间，黄原胶产生的最适温度为 30~33℃ 之间，因而黄原胶的生产采用两种变化温度进行，在发酵过程中将温度从 27℃ 转变为 32℃，这对细胞生长和黄原胶的产生都是有利的。

(2) pH 值对黄原胶发酵产量和质量的影响

黄原胶是一种酸性黏多糖，在不控制 pH 值的发酵过程中，由于有机酸和酸性基团的形成，发酵环境中的 pH 值会逐渐降低，如果 pH 值降低到 5.0 以下，黄原胶的生物合成则减少或停止。因此在黄原胶的生产过程中，最好采用 pH 值的连续控制方法控制发酵过程。一般黄原胶发酵的初始 pH 值在 6.5~7.5 之间，发酵过程的最适 pH 值为 7.0。发酵过程进行 pH 值控制可得到很高产率的黄原胶，产物黏度可达 15000 mPa·s，含量达到 3%；不进行 pH 值控制时，产物黏度为 5000 mPa·s，含量只有 1.4%。发酵过程的 pH 值控制可采用 NH_4OH 、 NaOH 、 KOH 进行，pH 值的变化范围在 7 左右，最好不要超过 0.5 个 pH 值单位。

(3) 溶解氧和剪切率对黄原胶产量和质量的影响

溶氧在好气性微生物的发酵过程中是一个很重要的限制因素，特别在高黏度的发酵体系中尤为突出。黄原胶发酵过程起初表现为低黏度的牛顿体系，随着产物的生成，发酵液的黏度逐渐增加，特别是在发酵后期呈现为高黏度的非牛顿体系，影响到氧的传递和液料的氧密度，出现氧的限制问题，进而影响到黄原胶的产量和质量。据报道，在黄原胶的生物合成过程中，产物黏度取决于氧的传递复合效应大于菌体生长的需求。在发酵过程中，采用氧气或双氧水代替通气过程的部分空气，可加快黄原胶合成速度。在分批发酵中，黄原胶中的丙酮酸和乙酸含量及其分子量取决于氧因子作用。在提供充足氧的恒化发酵过程中，黄原胶中的丙酮酸含量可达到 6.3%，在复合培养基中，提供气体速度为 0.164 m/s 的生产中，丙酮酸含量可达到 4.3%。在限氧的条件下，黄原胶的分子量随氧

的吸收速度下降而降低，导致了产物黏度的降低。当氧的供应水平降至 1 以下时，将会产生低分子量的黄原胶产物。溶解氧密度对黄原胶产率的影响见表 6-3。

表 6-3 溶解氧密度对黄原胶产率的影响

搅拌速度/ s^{-1}	溶氧密度/%	黄原胶比生产速率 $\times 10^5$ / $\text{kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{s})^{-1}$
10.00	100~80 ^①	10.3
10.00	50	10.0
10.00	6 ^①	9.7
6.67	0 ^②	5.0
3.33	0 ^②	0.6

① 溶解氧密度是通过搅拌气体罐的氧分压控制 ($1.0 \times 10^{-4} / \text{m}^3 / \text{s}$)。

② 在 $1.0 \times 10^{-4} / \text{m}^3 / \text{s}$ 搅拌供气条件下溶解氧控制仪值为 0。

(4) 搅拌作用对黄原胶发酵的影响

搅拌速度和搅拌强度在黄原胶发酵中是一个很重要的物理参数。它不仅关系到溶解氧的密度，也与发酵基质的传递和黄原胶的产量和质量相关。在分批发酵过程中，较低的搅拌速度会导致氧限制作用，造成黄原胶产量的降低和生成低分子量的产物。适当地提高搅拌速度会提高黄原胶的产量。在限氧条件下如果通入发酵罐中的气体是富集氧的空气，将不会对产量和质量造成影响。解决高黏度下发酵供氧和溶氧密度的一般方法是提高通风量、增加罐压和控制搅拌速度。目前最新的一些研究方法是通过改善发酵液的物理学特性，改变搅拌叶形状和采用非搅拌式发酵设备的办法来解决。

(5) 接种量对黄原胶发酵的影响

发酵的条件因子除了发酵温度、pH 值、溶氧和剪切速率之外，接种量的大小也会对发酵产生一定的影响。据报道，黄原胶发酵的最适接种量是发酵培养基的 7.5%（体积）。在菌种培养基中控制铁、锰、锌等离子水平，0.01%~0.5%的菌种体积就可满足发酵的要求。接种量的大小与种子液的质量密切相关，如种子密度、活力和污染情况等。一般菌种的生理状态选择在对数生长期的中后期比较适宜。此时菌种的活力高、密度适当，是接种发酵的最

好时期。在种子培养过程中避免菌种污染是发酵成功的关键，因此要从菌种的保存到整个发酵过程加以管理和控制。

(6) 乳化发酵作用对黄原胶发酵的影响

乳化发酵作用是近年来黄原胶发酵研究领域新产生的一种发酵方式。这种方法是在发酵培养基中加入能起到乳化作用的油类或表面活性剂，改变了发酵液的物理性状，降低了发酵中的黏度，提高了搅拌的混合能力，改善了传热、传质、氧和能量的输送效率，进而达到了降低能耗、提高产量和降低生产成本的作用。采用乳化发酵，可使黄原胶的发酵含量达 6.5%。本系统最大的缺点是在产物的回收过程中，乳化剂的去除回收比较困难，对最终产品的质量会有一定的影响。

连续发酵是在稳态条件下进行的，新鲜的培养基被连续加入到发酵体系中，发酵液不断地从发酵体系中流出，同时从发酵液中分离回收目的产物。黄原胶的工业化生产仍以分批发酵为主，连续发酵技术还处于研究发展与完善之中。连续发酵的优点是缩短发酵周期，提高产率，增加产量，降低成本。黄原胶的连续发酵一般采用限制性培养基来控制菌体的生长速度、pH 值、溶氧、通气和搅拌速度等主要发酵参数的连续控制。据报道，控制黄原胶生产率的稀释率范围在 0.34~0.84 g/h 之间。高稀释率产生的发酵液黏度低，当稀释率大于 0.15 g/h 时产量也随之降低。在限制培养基中含镁和磷的成分时合成的黄原胶产物丙酮酸含量只有 1%。在限制碳源、氮源、镁或硫的条件下黄原胶中的丙酮酸含量可达到 5.5% 和 8.5%。连续发酵的发展提出了调节黏度的控制系统，发酵 16 天的黏度控制在 2200~2700 mPa·s 之间。柠檬酸可改善比细胞生长速率和比黄原胶生产率，多糖的分子量和黏度随稀释的增加而增加。

两级和多级连续培养新工艺^[15]以及半连续、两步发酵和中间补料发酵技术，在黄原胶发酵中得到了发展。在两级发酵体系中菌体生长是一种只能通过营养菌体细胞不能渗出的半透膜的环境内进行的。第一级是采用低浓度的葡萄糖（0.8%~1.0%）培养基进行，只能提供菌体细胞生长的条件，胶的产量很低，促使合成黄原

胶的酶系渗出膜外的二级反应罐，在二级反应罐中含有 2%~5% 的葡萄糖，这样二级罐就可进行高黏度的黄原胶的发酵生产，其转化率可达到 65%~70%。此方法具有很大的优点，避免了高黏度下除掉细胞的困难。发酵液的提纯和浓缩可以采用过滤与超过滤后处理工序，用于去除发酵液中悬浮的不溶性固态物和可溶性离子物，经提纯后可获得浓度为 8.7% 的黄原胶浓缩液。

黄原胶产品由发酵工艺获得的黄原胶发酵液后需经过一系列后处理分离提取的回收工艺加工而成。黄原胶回收工艺的主要内容和基本要求如下。

① 发酵液经过浓缩或沉淀分离获得的液剂或固体粉剂的黄原胶产物，要具有性能稳定，易于处理、运输，贮存和应用方便，溶解快的特点。

② 通过纯化处理，减少菌体细胞、培养基成分、无机盐等不溶性固形物杂质的含量，改善其颜色、气味、味道和功能特性。

③ 降解和钝化一系列酶类，如纤维素酶或果胶酶等。

④ 通过化学修饰改变其功能特性和固态处理性能，提高其速溶性能。

⑤ 食品级产品还应符合黄原胶的卫生质量标准。

要达到上述目标和要求，需要一些有效的技术及合适的回收工艺路线^[16,17]。典型的回收工艺过程为：发酵液预处理，产物的分离，脱水和干燥，粉碎和包装。在工业生产过程中，回收工艺的选择，取决于所生产产品的类型、种类和纯度要求，以及产品的用途和应用目的等因素。一般液剂产品生产工艺比较简单，只采用化学或物理处理方法，澄清、浓缩成液剂形式。液剂产品的主要优点是：加工过程简单，使用方便，省去了沉淀分离、脱水、干燥、粉碎环节的费用，降低生产成本。不利的一面是，不易长期保存，生产厂与使用地点较远会增加运输费用。液剂黄原胶产品的生产，最好设立在距应用地点较近的地方，否则液体产品占地面积较大，贮存困难。固体产品的生产有些不经过后处理或不经过产物沉淀分离过程，直接干燥成粉剂或干燥造粒。

在沉淀分离产物之前，通常根据产品的具体要求，采用加热、物理、化学和酶处理方法，杀死发酵液中的菌体细胞，钝化某些酶类，除去不溶固形物杂质，达到初步纯化，满足下步工序质量要求的目的。由于黄原胶发酵液的黏度很高，因此各种后处理方法均需将原始发酵液稀释至 $0.4 \sim 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，以利于菌体细胞和杂质的去除以及黄原胶的沉淀。

① 加热法 发酵液在 $\text{pH}=6.5 \sim 6.9$ 的条件下、 $80 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热处理 $10 \sim 20 \text{ min}$ ，可钝化内含的某些酶类及杀死菌体细胞， $98.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热处理 3 min 的处理效果较好。一般是采取发酵液的稀释和加热处理后进行过滤，或结合化学和酶法手段，加入某种化合物和酶类，使发酵液黏度降低后，再进行过滤处理。

② 离心法 采用高速离心机，在 16.67 s^{-1} 下 30 min 可去除菌体细胞和不溶性杂质。

③ 过滤法 将发酵液加热至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，用 $0.45 \sim 1.2 \text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤，或用硅藻土吸附的方法进行过滤，或用 NaCl 溶液将黄原胶液进行适当的稀释，在 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h ，然后加入体积分数为 $(2 \times 10^{-6}) \sim (2.5 \times 10^{-4})$ 的 K_2SO_4 凝结剂，再在 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h ，最后在 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 下过滤。

④ 酶降解法 黄原胶发酵液经过碱性或酸性蛋白酶处理后，可得到澄清的黄原胶溶液。将黄原胶发酵液，加入体积分数为 3×10^{-4} 的碱性蛋白酶（如枯草芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、解淀粉芽孢杆菌和短小芽孢杆菌产生的酶），用 1 mol/L 的 NaOH 调 pH 值至 9.0 ，在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保存 4 h ，然后加入 1 mol/L 的 NaOH 调 pH 值至 12.0 ，再在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保存 3 h 。该法只去除菌体细胞。

⑤ 次氯酸盐氧化法 将发酵液加入体积分数为 20% 的含 6% 的次氯酸钠溶液漂白剂，用 NaOH 将 pH 值调至 11.5 ，搅拌反应 2.5 h ，再用 HCl 将 pH 值调至 5.7 。

⑥ 过滤-超滤浓缩法 李时岩等用硅藻土过滤可除去发酵液中大部分的菌体细胞，用中空纤维内压超滤法对黄原胶进行提纯和浓缩，可除去发酵液中悬浮的不溶性固体、可溶性离子物质和大部分

色素，将黄原胶浓度从 2.5% 提高到 8.7%。

根据生产产品类型的要求，黄原胶的化学修饰处理，可在这个阶段进行。通过化学修饰作用，可改进产物的物理特性，提高产品的纯度，改善外观、手感和流变学特性等。

经过预处理的发酵液，可根据最终产品的种类和目的要求采用不同的方法分离黄原胶产物。常用的分离方法有：沉淀法（有机溶剂、盐、季铵盐）和直接干燥法（滚筒干燥、喷雾干燥、薄层蒸发干燥）^[18]。

（1）沉淀法

沉淀法是采用一些能使多糖在溶液中溶解度降低，分相、脱水、析出或能与多糖结合絮凝沉淀的溶剂和无机或有机化合物，达到沉淀分离产物目的的一种方法。

① 低级醇沉淀法 常用的低级醇有甲醇、乙醇、异丙醇等。醇能降低多糖分子与水的亲和力，使多糖分子脱水而相互凝集形成沉淀。在使用醇法分离产物时，最好采用超滤浓缩的方法，提高黄原胶在溶液中的浓度。适当增加盐的浓度，可降低醇的使用量。在沉淀过程中加入终浓度为 0.2%~1% 的一价盐如 KCl 或 NaCl 时，由于一价阳离子可与黄原胶侧链的聚阴离子结合，消除黄原胶分子表面的电荷，促进它在醇溶液中的沉淀，可降低醇的用量。

② 钙盐-工业乙醇沉淀法 在黄原胶发酵液中加入终质量分数为 1.5% 的钙盐 [如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCl_2]，充分混合后，逐步加入终质量分数为 0.8% 的 NaOH，再搅拌 30 min，可形成黄原胶钙盐复合沉淀物。将沉淀物压榨脱水，并充分打碎块状物，加入终体积分数为 50% 的工业乙醇，用 HCl 调 pH 值至 1.5~2.0，搅拌 30 min，经过滤或离心可得到黄原胶的沉淀物。在该沉淀物中再加入 30% 体积分数的工业乙醇，用 NH_4OH 调 pH 值至中性，经过滤或离心、烘干、粉碎和过筛可得到黄原胶产品。优点是用醇量比较少，但产品质量较差，适合于工业化黄原胶的生产。

③ 铝盐-异丙醇沉淀法 流程基本与钙盐-工业乙醇沉淀法相同，但最佳的低级醇是异丙醇，所用的铝盐有 AlCl_3 、 AlAc_3 和

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等。

④ 季铵盐-甲醇沉淀法 十六烷基三甲基氯化铵或溴化铵能与黄原胶生成复合沉淀物，再用含 0.2% KCl 的甲醇溶液洗去季铵盐，再经过滤，烘干，粉碎和过筛可得黄原胶产品。其主要的关键在于控制系统的离子浓度，过高会引起非多糖物质的沉淀，过低会造成胶松状沉淀。用十六烷基三甲基溴化铵优于十六烷基三甲基氯化铵。此工艺存在的缺点是：使用的甲醇和季铵盐都要进行回收处理和再利用。由于使用了甲醇和产品中残留有季铵盐，产品不能作为食品添加剂使用。其优点在于能减少醇的用量，除去了菌体细胞和颗粒杂质，比较适合小规模化生产。

在沉淀法中，除上述提到的沉淀剂和方法外，还有采用水溶脂肪酸盐作为沉淀剂获得了黄原胶沉淀的最佳效果。采用聚乙二醇方法和电渗析方法都取得了很好的效果。后两者不但能沉淀出黄原胶，而且还能将菌体细胞与多糖分离。

经过沉淀分离工艺获得的黄原胶产物，其中含有大量的水和溶剂。一般是先进行机械压榨和离心处理，除去其中的部分溶剂和水，增加其纯度并降低下步干燥工艺过程的成本费用。脱水后产品常采用气流或分批或连续真空干燥的方法烘干。烘干温度一般控制在 60℃ 左右，温度过高会导致产品的颜色加深，改变其流变性能和溶解度。一般要求产品的水含量在 10% 左右，因此在保证产品质量的前提下要控制好烘干时的温度。在气流干燥之前，用氯化乙烯等化合物处理黄原胶湿产物降解纤维素酶活性，或用乙二醛处理可改善最终产物的分散性。

(2) 直接干燥法

直接干燥法是将发酵液或经过预处理后的溶液加热蒸发出水分，而直接干燥成固体产品的一种方法。其中包括：滚筒干燥，喷雾干燥，气流干燥，薄层蒸发干燥和流化床造粒等。工业上最常用的方法有滚筒干燥法和喷雾干燥法。

① 滚筒干燥法 工艺参数要求：温度为 120~140℃；转速控制为 3.5~6 r/min；水分蒸发率为 422.4~605.44 kg/(h·m²) 热

面积。

② 喷雾干燥法 工艺参数要求：进口空气温度 240 ℃；出口空气温度 107 ℃，喷嘴空气压力 206.8~448.2 kPa；产品温度要求低于 43 ℃。

粉碎和包装是黄原胶生产过程的最后一个工序，其目的是将干燥后的产物用机械的方法将其加工成粒度为 60~80 目的粉剂，并成品包装。据报道，粉碎后的产品颗粒大小影响着最终产品的应用质量。大颗粒在溶液中易分散，但溶解速度慢；颗粒较小，溶解快，但易结团难分散。在粉碎过程中，产品过分受热也会造成多糖变性，影响产品的性能和质量。

产品的包装贮存也是保证产品质量的一个重要环节。一般多糖的含水量在 10% 的情况下易吸潮而结块，因此要选择合适的包装材料，一般是采用低渗性包装材料为好。成品要在干燥的环境下存放。

从工艺技术上看，我国黄原胶生产工艺与先进国家基本一致，分发酵和后提取两个工段，但总体水平差距较大。表现在：①耐高温的优质高产菌株培育、筛选方面尚未有大的突破；②国内生产厂家装置规模偏小，且技术装备水平较差（如国外有的生产厂家采用全封闭式厂房，管道、阀门甚至连操作平台均为不锈钢制作，检测控制手段则更为先进）；③个别消耗指标偏高。因此，要加快我国黄原胶发展建议采取以下措施：一是在现有生产企业的基础上扩大规模，引进国外先进技术设备，提高装备水平；二是要组织国内科研单位的黄原胶研究专家和生产单位联手合作，继续开展联合攻关，搞好技术创新，提高我国黄原胶整体科研水平，赶超先进国家水平；三是要继续发挥行业协会作用，组织生产企业工程技术人员请进来教，走出去学，加强交流，取长补短，打破国内生产厂家各自为政，相互封锁的保守局面。

6.4 黄原胶胶黏剂的应用^[19~22]

黄原胶由于它的独特的性能，因此在许多领域中都占据一席之

地。但它的发展历史相对较短以及成本较高，在胶黏剂行业没有较多的实例。在此重点介绍相关行业中粘合方面的一些用途（见表 6-4）。

表 6-4 黄原胶的用途情况

行 业	用 途	用量/%	功 能
食品	色拉调味料	0.1~0.5	提供易倾注性和良好黏附性
	烘焙食品	0.1~0.4	结合水分,改善组织
	饮料	0.05~0.2	增强口感,稳定作用
	快餐食品	0.05~0.2	提供食品实体物质,提供冷热水溶解性
	罐头食品	0.1~0.3	加工过程中控制黏度
	汤料、沙司等	0.05~0.5	改善组织,提供实体物质
	冷冻食品	0.05~0.2	控制结晶,提供奶油状物质
	糖果	0.1~0.4	提供温度稳定性,有利于加工
	乳制品	0.05~0.2	抑制脱水收缩,稳定乳化液
	肉制品	0.2~0.5	稳定作用,结合水分,抑制脱水收缩
	保健医疗食品	0.3~0.5	改善组织,稳定作用,低含热量
化妆品	牙膏	0.7~1.0	便于泵送和在牙刷上成型
	雪花膏和洗液	0.2~0.5	稳定乳化液,提供奶状稠度
	香波洗发剂	0.2~0.5	控制流变性质
	悬浮体和乳浊液	0.1~0.5	稳定乳浊液和提供温度波动的稳定性
	药片	0.5~1.0	改善有效成分的接触时间
动物饲料	液体代乳品	0.02~0.2	稳定不溶成分的悬浮体
其他	农业化学品	0.1~0.3	悬浮有效成分,控制漂移和黏附
	洗净剂、擦亮剂	0.2~0.7	延长接触时间,对极端 pH 值提供稳定性
	涂料	0.1~0.3	控制流变性质
	织物和地毯印花	0.2~0.5	控制着色料迁移,改善操作
	胶黏剂	0.1~0.3	控制渗透性
	造纸工业	0.1~0.2	控制流变性质,悬浮原淀粉
	开矿	0.2~0.3	在分离过程中控制沉降,改善泡沫稳定性
	油墨	0.05~0.1	控制流变性质
	陶瓷上釉	0.3	提供悬浮固体的热稳定性
	消防	0.1~0.5	用于石油、化工厂的灭火
	重力选矿和湿法冶金	0.1~1.0	用于作增稠剂

黄原胶作为食品添加剂已被许多国家接受。这种多糖通过控制产品的流变学行为而显著改善食品的质地、口感、外观品质，提高其商业价值。黄原胶溶液的高溶高黏等性质使其具有使用量少、成

本低的优点；而它的高假塑性使其与其他胶体相比，在口感上具细腻和厚重感而无胶黏感和异味感。因此，它在食品工业中具极大的应用潜力，成为食品加工业中重要的稳定剂、悬浮剂、乳化剂、增稠剂、胶黏剂及具高附加值、高质量的加工原料。

黄原胶可将一些水溶性粉末物质如褐藻酸钠、酪蛋白、甲基纤维素和聚乙二醇纤维素钠盐等胶连起来，从而制成一种胶黏剂。此胶黏剂用于食品加工中可起到改善质地、增加成膜性的作用。利用黄原胶的这一性能可以制造粒状糊料。与传统糊料相比，由黄原胶制作的糊料飞散性小、均一性和溶解度高、流动性及填充性能好，因不具凝聚性，故保存性优良。

实例：560 g（过 100 目筛）的黄原胶，用 90℃ 热风使之流动，然后喷入含 10% 明胶的喷雾液 100 g，使两者充分混合后以 30 ml/min 的速度、0.125 MPa 的压力喷雾干燥即可得粒状糊料粘合物。

甜果冻的原料通常是采用琼脂、明胶、果胶和卡拉胶等。用琼脂做成的果冻凝胶强而脆，弹性差且脱水收缩严重，使用量大，成本高；使用明胶的缺点是凝固点和融化点低，制作和贮存需要冷藏；而果胶的缺点是需要加高浓度的糖和较低的 pH 值才能凝固，给生产带来局限性。杨新亭等研究了黄原胶与其他水溶胶的配合比例，以及用复合果冻粉制作果冻的凝胶强度、黏弹性、透明性、持水性等，为工业化生产果冻开发出一种性能良好而且价格低廉的复合果冻粉。复合果冻粉中黄原胶用量不同对其性能影响见表 6-5 及表 6-6。

表 6-5 复合果冻粉中黄原胶的用量

编 号	a	b	c	d	e
黄原胶	0	0.1	0.2	0.3	0.4
复合胶	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4

果冻试验配方

复合果冻粉	0.8 g	柠檬酸钠	0.15 g
蔗糖	12 g	香精色素	适量
柠檬酸	0.15 g	水	加至 100 g

表 6-6 复合果冻粉的性能

编 号	凝胶强度 (G·S)/g	黏弹性	持水性	透明性	溶解性	口 感
a	73	—	—	较好	较好	粗糙
b	183	++	+	较好	较好	较粗糙
c	394	+++	++	较好	较好	细腻爽滑
d	226	++	++	较好	较好	细腻
e	110	+	+++	较好	较好	太软

注：—代表不好，+代表较好；++代表好；+++代表很好。

复合果冻粉中加入不同含量的黄原胶对果冻的凝胶性质影响很大，黄原胶在果冻粉中含量从 0~50% 增加，制作的果冻较单用复合胶好。当黄原胶在果冻粉中含量为 25% 时，果冻凝胶强度最大，黏弹性和韧性最好，口感细腻爽滑，果冻效果最佳；随着黄原胶含量增大，果冻持水性不断增强，果冻凝胶强度减弱，胶体太软，黏弹性下降，口感也降低。

多层胶体果冻食品因原料不同而分层，一般可由糖、果汁香料、色素及黄原胶等按不同配比组成的两个或两个以上的组合体系，各自混合后倒入模具，冷却凝固后即得多层胶体果冻。每层为一种原料一个色泽，这种胶冻从外观及口感上来讲都颇有特色，深受消费者喜爱。在配方中加入黄原胶可所有各层同时灌注，并且各层间黏度差降低，如糖度差只要维持 4° 即可，而黏度差却可以不需考虑。这样，操作工艺简单、工业化程度可大大提高而口感极佳。在制作时各层胶体原料中含黄原胶为 0.01%~0.15%，最适浓度为 0.02%~0.1%，当操作温度在 60℃ 以下时，黄原胶的浓度以 0.01%~0.02% 为好，当使用温度为 60~90℃ 时，黄原胶的浓度以 0.1% 左右为好。下面为一个这种双层果冻制作的具体实例，如表 6-7 配制两个混合体系 A 与 B，然后将 A 与 B 分别在 80℃ 加热溶解，在 75℃ 恒温下先将 B 体系倒入模具中，再将 A 体系轻轻注入到 B 体系之上，10℃ 冷却凝固，即成上下两层色泽迥然不同、质地相异的多层果冻。

表 6-7 多层果冻制作的配方

原 料	数 量/kg		原 料	数 量/kg	
	A	B		A	B
カタギリソ	1.5	1.5	香料	0.01	0.01
黄原胶	0.02	0.02	色料	0.01	1
糖(糖度 75°)	28	34	水	70.46	64.7

黄原胶在制作热可逆性胶体果冻方面也有重要的使用价值,如含黄原胶 0.24%、Konjakmannan 0.16%、糖 15%和水 84.6%混合制成的胶状果冻在加热后即可成为液体状,而一旦冷却后又可回复胶冻状。这种含黄原胶的胶状果冻韧性极佳,虽经反复冻融,其胶冻状结构也不会被破坏,在冻融过程中也不会有水珠渗出。热可逆性胶冻常常可由甘露蜜与黄原胶配制而成。此胶冻制作方法是 22.5 g 甘露蜜、7.5 g 黄原胶和 100 g 水在搅拌器上调匀(1000 转,2 min)后,100℃蒸汽灭菌 30 min 即成,这种成品冷却形成胶体,加热即成半固体或液体。

近年来固体饮料在国内外发展迅速。费镛等采用黄原胶作为碱的包埋剂,探讨酸、碱在混合包装中不提前反应的性能以及冲饮时延长反应时间产生更多泡沫的最佳条件。研究表明:用黄原胶作为固体饮料组分碱的包埋剂有明显延缓碱与酸的化学反应,不仅有利于混合包装,简便了包装工艺和冲饮方便,而且在冲饮时由于被包埋的碱的缓慢释放而延长了发泡持续时间。最佳配比条件为黄原胶液浓度为 30%,其中含食用小苏打约 20%;混合酸 4 g;蔗糖(粉状)14 g(与小苏打一起由黄原胶液混合包埋)。冲饮水量 200 ml。如果添加各种适量的果汁晶(粉),则口感更佳。30%黄原胶包埋的饮料,冲饮时气泡可持续 26 min。

另外黄原胶也可用作口香糖及木糖糕点浆料的胶黏剂。

豆腐是中国、日本及东南亚国家的传统食品,由于其口感好、蛋白质含量高、营养成分全面,并具有一定的养颜养生药效,制作简单,成本低,价格便宜,因此已从东方的餐桌上起步而风靡于全世界。由传统配方和工艺制作的豆腐是胶体状的,含水量极高,这

就造成可存放时间短、贮藏困难，不适合长途运输。这在一定程度上限制了该传统食品进一步在全世界的销售和普及，另一方面现有的这种高含水量的豆腐，如经冰冻后胶体中蛋白质易发生不可逆变性，此时口感会出现质的变化。这种变性豆腐经烹饪加工后，会形成一种独特的风味和口感，但这种豆腐的可食用方式大受限制。近几年，黄原胶在食品工业中的应用价值被普通认识，人们尝试在豆腐制作原料中添加黄原胶，结果制成的产品出乎意料地好。日本早川相久在这方面作了较详细的研究。干燥豆腐是由 100 份（质量比）豆乳或豆乳粉末（蛋白质成分）、0.5~6 份（质量比）的羧甲基纤维素钠、0~5 份（质量比）的黄原胶混合后，按照传统工艺调制成豆腐，然后经冷冻干燥制成。

下面实例给出了一个具体配方（份）和操作工艺，将①豆腐粉，100；羧甲基纤维素（25%~8%），2；黄原胶，5；水，600；②豆腐粉，100，羧甲基纤维素（28%），2；黄原胶，0；水，600 分别混合，在缓慢搅拌下，加热煮沸 15 min，约在 10℃ 条件下缓慢搅拌冷却，然后取预先制好的 6% 食品调味料 50 ml，添加到上述豆乳混合溶液内，经充分混合后，将此溶液倒入模具中，90℃ 温浴加热，使上述溶液凝固，凝固后的胶体置于真空冷冻干燥机中，在 -40℃ 条件下真空冷冻干燥，制成干燥豆腐。

黄原胶在饲料生产中可用作各种成分的胶黏剂。不论制作以谷物为基本原料的饲料时，还是以蛋白质为主的饲料时，黄原胶都是较好的黏合材料，特别是黄原胶能与其他一些含有半乳甘露聚糖和葡萄甘露聚糖的胶体形成具极大粘接力的胶状物。这种胶状物应用于饲料生产中，黏合能力强，黏合时间长，缓释效率高，如魔芋胶（含甘露半乳聚糖）与黄原胶（均溶于 pH=6.1 的磷酸缓冲溶液中，浓度均为 0.45%）相混合后加热 15 min 后罐装、消毒冷却后即得一高强度胶体物质。这种胶体抗断裂强度为 253 g，弹性系数为 9.5 mm，其在制作一些色虾等用的水溶性饲料时具明显的优越性。

黄原胶是一种水溶性的高分子化合物，在结构和性质上具有各

种亚稳定性，一些极端的溶液环境条件基本上不会改变其主要的性能（见 6.2.2）。黄原胶在功能上具有乳化、粘合、增稠、表面活性等作用，并且黄原胶可与其他一些胶体如糊精、洋槐豆胶等形成共聚复合物，而协同发挥其作用。正是由于黄原胶具有这些性质特点和功能，因此黄原胶能用于化妆品、牙膏、家用洗涤剂等日化产品及工业用清洗剂中。黄原胶在化妆品中应用的历史并不长，其功能作用主要有以下几个方面。

① 能使分散体系稳定。即将黄原胶用于乳化，由于亲水胶体包围了疏水胶体粒子，起到了保护作用。同时，通过黄原胶的增黏，产生了屈服值，从而使分散体系达到了稳定。

② 具有保湿作用。黄原胶存在亲水基团，与水中的氢结合而达到保湿作用。

③ 具有增黏、凝胶化作用及流变学特性。将黄原胶用于分散系化妆品，利用黄原胶良好的增黏性、触变性或假塑性，调整化妆品的流变学特性，从而达到改善化妆品使用后触感的目的。

④ 具有黏合作用。对于锭状化妆品，黄原胶可以作为成型剂，起到黏合作用。

⑤ 同其他水溶性聚合物一样，黄原胶具有形成皮膜的作用。

⑥ 能有效地稳定泡沫。

面膜是现代女性广泛使用的一类脸部化妆品，它能养护脸部皮肤组织，有效去除脸部污垢和已老化的角质层，防止各种微生物对皮肤组织的侵蚀，从而起到嫩肤美容的作用。但是现在人们常用的面膜由于制造原料的局限性，使得其对皮肤的黏着力过强，因此在其使用完毕后要剥除时，就显得非常困难，并且在剥除时会造成较强的疼痛感，甚至有时会导致脸部皮层的损伤。同样由于过大的黏着力，使得在使用这类面膜时，一旦不注意粘到手上，很难清洗干净。这些缺陷已严重地制约着这类化妆品的消费市场。针对传统面膜生产的这一不足，日本小林株式会社研制开发出含黄原胶的新型面膜。该产品与传统面膜相比，在保持较高的皮肤附着能力、成膜性能、去污除垢的作用外，克服了传统配方生产的面膜不易揭除、

清洗的不足，并且其对皮肤水分的吸收能力更强，因而具有剥落容易、皮组织养护效果更佳的特点。这类面膜一般由胶体（黄原胶与洋槐豆胶）、水溶性溶剂、水及其他一些成分如吸湿性树脂、pH缓冲剂、界面活性剂、螯合剂、抗氧化剂、抗紫外线剂、防腐剂、色素、香料等配制而成。表 6-8 为一组这类面膜的生产配方。

表 6-8 面膜的生产配方

成 分	含 量 / %				成 分	含 量 / %			
	A	B	C	D		A	B	C	D
黄原胶	0.5	2.0	1.5	0.5	精制水	88.9	85.9	87.9	87.9
洋槐豆胶	0.5	2.0	0.5	1.5	其他美容成分	0.1	0.1	0.1	0.1
1,3-丁二醇	10.0	10.0	10.0	10.0					

制法 将成分 1 和 2 先用成分 3 湿润成混合物 A，将成分 5 溶于成分 4 中，于 80 ℃加热后再加入混合物 A，并使它们充分膨润后即得各种性能良好的面膜化妆品。

黄原胶具有明显的触变性，使牙膏在灌装时无拖尾，易挤出，在刷牙时立即分散，易于漱洗，并使牙膏膏体结实，成条性好，能挺立在牙刷表面而不会流塌入牙刷里。因此广泛用于牙膏工业。

配方（质量份）

85%甘油	35	糖精钠	0.1
聚丙烯钠多聚物	0.6	丙二醇	2.5
黄原胶	0.6	调味剂	1.0~1.5
磷酸氢钙	40	水	18.7

此种牙膏含有起交联作用的聚丙烯和黄原胶及粉末状无机盐，具香味，分散性能好，稠度适中。

玛尔威·珀瑞西亚·苏姗研究了一项牙膏配方，可以用手工或机械方法进行生产，具体配方如下。

配方（质量份）

70%山梨糖醇	23	尿囊素	0.15
糖精钠	0.17	氟化钠	0.1
甲基对羟基苯	0.08	单氟磷酸钠	0.75

三水氧化铝	51	调味剂	1.2
苯甲酸	0.14	L-角叉聚糖	0.5
SCMC	0.5	黄原胶	0.5
月桂硫酸盐	1.66	水	20.1
氧化钛	0.5		

在建材行业中使用黄原胶代替黏土作为釉浆悬浮剂和黏结剂，被称为陶瓷工业的重大技术革新。它可使陶瓷和搪瓷产品的釉面平整、光亮、滋润。据某瓷厂证明使用后可使出口产品合格率提高40%以上，并解决了烧制各种异型陶瓷的技术难题，降低了烧结温度，减少了烧成遍数，降低了琅粉用量，改善了劳动环境。

利用黄原胶开发生产出阻燃性、绝热性、防烟尘生成的新型建筑材料。此种材料可在高层建筑一旦着火时阻止火势的快速蔓延。国外现已在这些新型建材的研制和生产方面进行了许多工作，开发出了一些新型产品。一般阻燃性、绝热性、防烟尘生成的新型建材主要原料都以具有阻燃性、绝热性、防烟尘生成的矿物材料为主，然后用黄原胶及其他多聚糖作为黏结剂、分散剂，以增加矿物的强度和抗压、抗拉性能。1992年发表的一篇法国专利报道了这方面的工作，用精制的水釉泥状矿物作为主要原料，以黄原胶和阳离子淀粉作为黏结和抗压剂，以阴离子聚合物、氨水或四价氨复合物作为絮凝剂，按一定配比混合后，经干燥可铸成板状的阻燃性、绝热性、防烟尘生成建材。这种材料再经铸烧可获得烧结状阻燃、绝热、防烟尘生成建材。

利用黄原胶的黏合性和增稠性可在水环境的混凝土浇注工程中使用。在水中混凝土浇注时，当把水泥投入到水中后，由于水泥的凝固需要一定时间过程，因此，刚投入时势必会造成一些水泥被水稀释，水渗入到水泥混凝土中。这样一方面发生水泥流失现象，造成不必要的浪费；另一方面水的渗入势必造成混凝土含量减少，强度减弱，引起工程质量下降；另外水泥流失于水中，将引起水质弱化，造成环境污染。这一直是困扰水中土建工程进行的一个难题。后经研究发现在混凝土配方中加入黄原胶后能较有效地解决这一难

题。黄原胶由于它的高增稠性、强黏合性及在各种电解质和酸碱环境中高稳定性和有效作用浓度低等特性，因此使得它能以极小的添加量即最少的成本投入，获得最大的防止水泥混凝土成分向水中扩散和水分向混凝土中的渗透，且能适用于各类作业环境。因此在水下混凝土浇注中，使用黄原胶前景巨大。其操作中的具体实施方法为：按常规配方将水泥、砂子和水混合搅拌后，按每立方米浇注量含 0.5~2 kg 的比例，加入黄原胶，再经充分搅拌后，立即进行水中浇注作业，其结果混凝土的硬度显著增加，混凝土的扩散被有效地抑制。

黄原胶能与其他多糖类按一定配比组成复合多糖胶黏剂，用于纸浆生产，更有利于增加纸板和纸张的拉伸强度。具体数据见表 6-9。

表 6-9 黄原胶复合胶对纸张的影响

淀粉含量/%	黄原胶添加量/%	阳离子多糖/%	拉伸强度/MPa
0	0	0	17.6
0	0	1.25	42.7
0	3	0	19.8
30	0	0	33.7
30	3	0	43.8
30	3	1.25	71.7

黄原胶在印染液配制中同样有着重大的作用。传统印染液都是低黏度的液体，采用这种低黏度的液体，可以在喷涂时，使印染液均匀涂布在被印的织物上，但是这种低黏度的染液在使用中存在不可避免的缺陷，如在涂布后，由于黏度低，使得其流动性过大，因此易在后序处理工艺上造成新的不均匀分布，另一方面，黏度太小的染液在经烘烤工艺处理时，易于沉入烘烤设备中。这样既造成染液损失，又导致设备的污染，进一步影响后期产品的质量，以至出现一批产品中不同个体之间的色彩迥异的现象。为了彻底解决织品色泽不均匀的问题，利用黄原胶是一种高假塑性多糖物质，其在高剪切率条件下黏度很低，这样就使在喷涂工艺中经高速搅拌染液以

低黏度的形式存在。这样就能均匀地分布于织品的各个部位。而当喷涂工艺结束后，含黄原胶的染液恢复高黏度的特性。这样就使在后道工序如烘烤工艺等的操作中，染液流动性极低，不易流失，更不会造成设备污染。这就从根本上解决了色织品的质量稳定性问题，在染液中黄原胶的用量要求不低于 0.01%。表 6-10 为含黄原胶与不含黄原胶的染液配方及其黏度及色泽均匀性增加值比较结果。这样黄原胶就能控制浆的流变性，防止染料迁移，使图案清晰，用作黏附、载色的印花糊料制成高档纺织品，印花均匀鲜艳。其与瓜尔胶的相容性好，配合使用时具有极其稳定的性能和理想的流变性，而且与印染中的成分互溶，加之它本身的洗出特性，使其广泛用于纺织印染业中的增黏剂、上胶剂、稳定剂、上光剂和分散剂。

表 6-10 含黄原胶与不含黄原胶染液的对比结果

成分及性能	含 量/%			
	A	B	C	D
Tectilion 黄 3G V200	0.016	0.016	0.016	0.016
Tectilion 红 2B V200	0.08	0.08	0.08	0.08
Tectilion 蓝 4R V200	0.01	0.01	0.01	0.01
瓜尔胶		0.02	0.01	
黄原胶			0.01	0.022
单磷酸钠盐	0.01	0.01	0.01	0.01
喷涂后染液黏度/mPa·s	1.0	32.5	62.5	102.5
色泽增加值	0	1	1.5	2

近几年来的研究发现，黄原胶可作为药物的缓释剂应用于医药中，起到逐步释放药物，提高药效时间和增加药效的作用。在国际上有关这方面的研究报道不断增多，一些关键性技术已经以专利的形式发表，目前的研究趋势正在不断地扩大和发展。黄原胶可与 3-氯-1,2-环氧丙烷交联形成水溶胶。它可作为药物缓释剂用于控制消心痛、茶叶碱、甲氧苄啶、痢特灵等药物的释放作用。黄原胶还可与其他物质一起构成缓释药物的载体，如黄原胶与洋槐豆胶 1：1 混合构成消炎药物的缓释水溶胶栓剂。在专利文献中发表了一些

缓释载体的配方如下。

① 齿胶的组成成分

羧甲基纤维素钠	10%	苯佐卡因（局麻药）	7.5%
黄原胶	10%	聚乙二醇	72.5%

② 含有纤维素醚和黄原胶的缓释片剂组成

水杨酰胺（止痛药）	240 mg	黄原胶	6 mg
60SH-4000（羟基丙基甲醛）	54 mg		

混合后制成片剂，在水中 8h，水杨酰胺释放量为 60%，没有黄原胶的水杨酰胺释放量达到 80%。

③ 多颗粒缓释模型系统

布洛芬	219.08 g	甘油山芋酸	4.5 g
黄原胶	45 g	硬脂酸镁	4.5 g
玉米淀粉	12 g		

混合制成小颗粒剂，平均每粒 9.2 mg；每粒含布洛芬 6 mg；34 粒装入一个胶囊，平均每个胶囊中含布洛芬 200 mg。小颗粒剂在人工肠液中，搅拌 6 h，布洛芬的释放量为 94.5%。

④ 抗口腔龋齿生物黏性缓释微胶囊的制备 生物黏性缓释微胶囊是由黄原胶（Ⅰ）、洋槐豆胶（Ⅱ）或乙基纤维素、膨胀剂和活化剂构成。先将磷酸钾溶于热水中，随后加入胶（50% Ⅰ和 50% Ⅱ）和 4% 的明胶进行搅拌，再将黏性液体进行冷却、冻结、冷冻干燥、粉碎和过筛，用含有巴西棕榈蜡的碳酸钙表面涂层制成微胶囊。

交联的黄原胶水溶胶作为药物缓释支持物的研究表明：多糖交联的程度与水的吸收和一些有机化合物或水的混合物的吸收有关。依赖于合成条件的黄原胶膨胀程度，范围在 420%~1000% 之间。各种药物如茶叶碱、消心痛和甲孕酮通过扩散进入到黄原胶的水溶液中。扩散进入的最大值：茶叶碱为 80 mg/g；消心痛为 150 mg/g；甲孕酮为 28 mg/g 水溶胶。萘啶酮酸被黄原胶酯化起到缓释药物的作用，降低了萘啶酮酸的高比例释放。萘啶酮酸与黄原胶最大的反应效率条件比例是 3（g/g），反应时间为 24 h，二甲基亚砷

40 ml。

参 考 文 献

- 1 里景伟主编. 微生物多聚糖——黄原胶生产与应用. 北京: 中国农业科技出版社, 1995
- 2 严瑞喧主编. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 3 潘丁文. 国内外黄原胶生产与运用概况. 化工开发与设计, 2000, (5): 33
- 4 文一. 黄原胶生产、应用及 500 t/a 装置简单经济评价. 纯碱工业, 2000, (3): 40
- 5 赵景联. 黄原胶的特性、生产及应用. 现代化工, 1994, (5): 49
- 6 汪多仁. 黄原胶的开发与应用进展. 淀粉与淀粉糖, 2002, (4): 7
- 7 宋国安. 黄原胶的性质用途及生产. 四川化工, 1997, (1): 61
- 8 杜力. 黄原胶. 化工商品科技情报, 1994, (2): 17
- 9 赵兴春. 黄原胶的特征和应用. 食品工业, 1997, (2): 51
- 10 杨永利, 丁兰, 张继等. 槐豆胶及与黄原胶复配胶耐盐稳定性研究. 西北师范大学学报 (自然科学版), 2001, 37 (2): 70
- 11 陈有舜, 魏三文, 张文德. 我国黄原胶的品质评价及发展对策. 生物技术通报, 2001, (2): 1
- 12 胡培忠, 张连伟. 黄原胶的生产和应用. 辽宁化工, 1994, (2): 20
- 13 张国英, 罗国华, 秦彩云等. 黄原胶的发酵生产和提纯. 现代化工, 2000, 20 (12): 32
- 14 朱圣东, 童海宝, 陈大昌等. 醇析法分离提纯黄原胶工艺研究. 精细石油化工进展, 2002, 3 (3): 44
- 15 司徒海峰, 许喜林, 陈维钧. 两步发酵法生产黄原胶的研究. 华南理工大学学报 (自然科学版), 1999, 27 (6): 114
- 16 洪厚胜, 顾亚军. 黄原胶发酵液纯化精制研究. 工业微生物, 2000, 30 (2): 34
- 17 徐世艾. 黄原胶的制备. 食品与发酵工业, 2000, 26 (5): 56
- 18 逯伟防. 黄原胶的提取分离技术. 信阳农业高等专科学校学报, 1998, 8 (3): 56
- 19 杨新亭, 付天松, 王林凤等. 黄原胶在果冻生产中的应用. 食品工业科技, 1999, 20 (2): 51
- 20 费镛, 车伟, 冯晋. 用黄原胶作为包埋剂研制固体饮料. 食品科学, 1995, (1): 42
- 21 崔励, 何钟林. 黄原胶及其在日用化学工业中的应用. 日用化学工业, 1999, (4): 58
- 22 张怀杰, 吴忠俭. 黄原胶的生产及其在食品工业的应用. 郑州粮食学院学报, 2000, 21 (1): 79

第 7 章 蛋白质类胶黏剂

7.1 概述^[1~6]

植物蛋白和动物蛋白都可制成胶黏剂。酪素和动物血用作胶黏剂的历史可以追溯到很多世纪之前，而大豆粉和其他大豆产品用作胶黏剂是近代的发展。它们由于能制成耐水性胶黏剂从而在胶黏剂的历史上占有一席之地。近代由于合成胶黏剂的优良性能，使得它们的市场份额变小。但近几年来环保问题以及能源的短缺等问题，又使人们重视研制和发展此类胶黏剂。在本章植物蛋白以大豆蛋白为主，动物蛋白以酪素为主进行介绍。

蛋白质（protein）是一类很重要的天然高分子有机物，是生物体内一切组织的基础物质，并在生命现象和生命过程中起着重要作用。蛋白质分子，没有严格的定义，一般地说，它是具有完整生物功能的蛋白质的最小单位。它的相对分子质量很大，通常在 10000 以上，结构也非常复杂。它水解生成分子量大小不等的肽和氨基酸；肽进一步水解也得到氨基酸。因此认为氨基酸是组成蛋白质的基本单位。

氨基酸是蛋白质的基本组成单位。从细菌到人类的所有物种中，一切蛋白质都是由 20 种氨基酸构成的。这 20 种氨基酸其侧链在大小、形状、电荷、形成氢键的能力和化学活性方面都存在差异。蛋白质实现的功能范围所以如此之广，就是由于这 20 种氨基酸的差异，以及它们各种组合变化的结果。表 7-1 是这 20 种氨基酸的简写和符号。

这些氨基酸都是 L-构型的 α -氨基酸。每一种氨基酸都有三个字母组成的代表符号和一个字母的代表符号，利用氨基酸的代表符号书写蛋白质结构是极其方便。除上述常见的 20 种氨基酸之外，

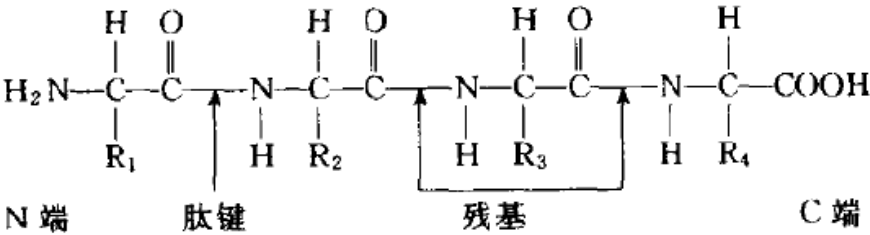
从蛋白质的水解液中还能分离出一些氨基酸衍生物。除了蛋白质中常见的 20 种氨基酸及相应的衍生物外，还有 200 多种氨基酸以游离或结合的形式存在于生物界，但并不是蛋白质的组成成分，这些氨基酸统称为非蛋白质氨基酸。

表 7-1 氨基酸的简写和符号

氨 基 酸	三个字 母的 简写	一个字 母的 符号	氨 基 酸	三个字 母的 简写	一个字 母的 符号
丙氨酸(alanine)	Ala	A	亮氨酸(leucine)	Leu	L
精氨酸(arginine)	Arg	R	赖氨酸(lysine)	Lys	K
天冬酰胺(asparagine)	Asn	N	甲硫氨酸(methionine)	Met	M
天冬氨酸(aspartic acid)	Asp	D	苯丙氨酸(phenylalanine)	Phe	F
半胱氨酸(cysteine)	Cys	C	脯氨酸(proline)	Pro	P
谷酰胺(glutamine)	Gln	Q	丝氨酸(serine)	Ser	S
谷氨酸(glutamic acid)	Glu	E	苏氨酸(threonine)	Thr	T
甘氨酸(glycine)	Gly	G	色氨酸(tryptophan)	Trp	W
组氨酸(histidine)	His	H	酪氨酸(tyrosine)	Tyr	Y
异亮氨酸(isoleucine)	Ile	I	缬氨酸(valine)	Val	V

蛋白质有成千上万种，不同的蛋白质具有不同的生物功能。它是这 20 种 α-氨基酸通过酰胺键（肽键）联成的长链分子，这种长链即所谓的肽链。许多蛋白质还包含有非肽链结构的其他组成成分，这种成分称为配基或辅基。

蛋白质的化学结构可简单描述为



这是一个链状的结构，经水解后，将肽键断裂，转变成一系列的氨基酸。链中相当于氨基酸的单元结构称为残基。而上述链称为肽链。肽链的氨基一端称为 N—端或氨基端，羧基一端称为 C—端或羧基端。习惯上表达时将 N—端列在左边，C—端列在右边。

在蛋白质内除了链上单键的旋转以外，肽链内部的一些原子和

基团间的相互作用也是蛋白质产生高级结构和稳定蛋白质高级结构的一个重要的原因。肽链内部的这些相互作用本质上是化学中常见的一些分子和基团间的化学键或相互作用。常见的有以下几种：静电作用、氢键、范德瓦耳斯力、残基的亲水性和疏水性、配位键、二硫键等。由这些化学键的作用可形成复杂的蛋白质结构。

蛋白质结构的研究很早就受到许多科学家的关注，并提出了多种假说，但是一直没有一个令人满意的理论。直到 1952 年丹麦生物化学家 Linderstrom-Lang 第一次提出蛋白质三级结构的概念，才使蛋白质结构的研究走上了正确的道路。Linderstrom-Lang 的三级结构概念包括：一级结构指多肽链中氨基酸的一定的顺序，靠共价键维持多肽链的连接，而不涉及其空间排列；二级结构，指多肽链骨架的局部空间结构，不考虑侧链的构象及整个肽链的空间排列；三级结构则是指整个肽链的折叠情况，包括侧链的排列，也就是蛋白质分子的空间结构或三维结构。这一概念提出之后，立即被各国科学家所接受。1958 年，英国晶体学家 Bernal 在研究蛋白质晶体结构时发现，并非所有蛋白质的结构都达到三级结构水平，而有些蛋白质则有更复杂的结构，即由几个蛋白质的亚基结合成几何状排列。许多蛋白质是由相同的或不同的亚基组成，靠非共价键结合在一起，他将这种结构称为四级结构。因此，目前认为蛋白质分子具有一条或数条多肽链。多肽链不是一条直线，也不是任意的线团，而是在三维空间上有特定的走向与排布。蛋白质分子的构象又称为空间结构、立体结构、三维构象、高级结构等，指的是蛋白质分子中所有原子在三维空间中的排布。蛋白质分子的结构，有不同的结构层次：一级结构（primary structure）；二级结构（secondary structure）；超二级结构（supesecondary structure）；结构域（domain）；三级结构（tertiary structure）；四级结构（quaternary structure）。但并不是所有的蛋白质都有四级结构。有些蛋白质分子只有一、二、三级结构，没有四级结构。如：肌红蛋白、溶菌酶、细胞色素 C 等。

对于蛋白质的分类有许多方法。按化学组成的不同，可将蛋白

质分成简单蛋白质和结合蛋白质两大类。前者全部由氨基酸组成，后者由简单蛋白质和非蛋白质的其他物质组成。简单蛋白质分成7小类：清蛋白类（albumins，又称白蛋白）、球蛋白类（globulins）、组蛋白类（histones）、精蛋白类（protamines）、谷蛋白类（glutelins）、醇溶蛋白类（prolamins）、硬蛋白类（scleroproteins）。依据分子中非蛋白质成分的不同，结合蛋白又可分成7小类：糖蛋白类（glycoproteins）、核蛋白类（nucleoproteins）、脂蛋白类（lipoproteins）、磷蛋白类（phosphoproteins）、金属蛋白类（metalloproteins）、血红素蛋白类（hemoproteins）、黄素蛋白类（flavoproteins）。另外按溶解度可分为两大类：一类是不溶于水的纤维状蛋白质；一类是能溶于水、酸、碱或盐溶液的球状蛋白质。大豆蛋白和酪素属于球状蛋白质。此外尚有其他分类法。

由于蛋白质分子结构复杂，相对分子质量大，分子中带有许多极性基团并彼此相互作用，因此它们表现出一系列物理和化学特性。

（1）溶液性质

蛋白质在溶液中，因分子量大，不能透过半透膜。可利用此性质将蛋白质和低分子化合物或无机盐通过透析法分离开来。由于分子中有许多极性基团，因此它的水溶液是一种稳定的亲水胶体。

（2）盐析

蛋白质溶液加入无机盐（如硫酸铵、硫酸镁、氯化钠等）溶液后，蛋白质便从溶液中析出，这种作用称为盐析。这是一个可逆过程，盐析出来的蛋白质还可再溶于水，并不影响其性质。所有蛋白质在浓的盐溶液中都可在盐析，但不同的蛋白质发生盐析现象所需盐的最低浓度是不相同的。利用此点可分离不同的蛋白质。另外用乙醇等对水有很大的亲和力的有机溶剂，处理蛋白质的水溶液，也可使蛋白质沉淀出来，在初期也是可逆的。而用重金属离子 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等形成不溶性蛋白质，则是不可逆的。

（3）两性和等电点

和氨基酸相似，蛋白质也是两性物质。它与强酸或强碱都可成

盐。在强酸性溶液中，蛋白质以正离子状态存在；在强碱性溶液中，则以负离子状态存在。不同的蛋白质具有不同的等电点。在等电点时，蛋白质分子在电场中不迁移，溶解度最小。因此可通过调节蛋白质溶液的 pH 值至等电点将蛋白质从溶液中析出。

(4) 变性

许多蛋白质在受热、紫外光照射或化学试剂作用时，性质会发生改变，溶解度降低，甚至凝固，此现象称为蛋白质的变性。变性作用主要是由于蛋白质分子内部结构发生变化所致。蛋白质是由大量的氨基酸组成的高分子化合物，它与其他高分子化合物不同，由于具有高级立体结构，所以呈现各种各样的机能。为了充分发挥蛋白质的机能特性，有必要在某种程度上保持蛋白质高级结构的稳定性。但在某些因素的作用下，蛋白质二级结构以上的立体结构遭到破坏，其性状和机能将发生变化。在某种情况下，当去除引起变性的外因时，有的蛋白质可再恢复原来的立体结构，从而恢复其性状和机能。但在多数情况下，这种变化是不可逆的，而变成变性蛋白质。变性蛋白质突出的变化是溶解度下降，产生凝固或沉淀，生理活性减弱或消失。引起蛋白质变性的因素很多，例如：加热，冻结，超声波等物理因素，以及酸、碱、盐类及有机溶剂、重金属等化学因素。

(5) 显色反应

蛋白质中含有不同的氨基酸，可以和不同的试剂发生特殊的颜色变化，利用这些反应可以鉴别蛋白质。

(6) 蛋白质的修饰

广义上说，凡通过化学基团的引入或除去，而使蛋白质共价结构发生改变，都可称为蛋白质的化学修饰。肽链侧链基团被化学试剂专一性地修饰，这称为选择性化学修饰。蛋白质被修饰后，它的构象会相应发生变化，有时会导致蛋白质生物活性的丧失。蛋白质侧链上的功能基主要有：氨基、羧基、巯基、咪唑基、酚基、吡啶基、胍基、甲硫基等。修饰上述每一种功能基都有好多种试剂可供利用，但许多试剂不是特别专一的，因而有时没有较好的使用效

果。因此人们主要考虑专一性试剂。另外，人们对双功能试剂也有极大的兴趣。双功能试剂是指有些试剂具有两个反应活性部位，可以在相隔较近的两个氨基酸残基间搭桥，形成多肽链内、多肽链间或者蛋白质分子之间的交联，而不引起蛋白质构象的重大改变。进行蛋白质修饰时，首先要对修饰试剂和修饰条件进行选择，以期提高修饰反应的专一性，获得满意的修饰结果。修饰反应进行过程中要建立适当的方法对反应进程进行追踪，获得一系列有关修饰反应的数据。最后对得到的数据进行分析，确定修饰部位和修饰程度，提出对修饰结果的合理解释。影响蛋白质化学修饰反应进程的因素主要有两个：一是蛋白质功能基的反应性；二是修饰剂的反应性。

蛋白质一般来源于天然物质。细胞抽提液是各种生物分子的混合物，其中含有无数种蛋白质、核酸、多糖、脂类等，所以要制备某种蛋白质实际上就是从复杂的混合体系中分离出这种蛋白质。虽然蛋白质都具有肽链结构，但在分子大小和形状、极性和电荷、溶解度和密度上仍会有所差异，有的蛋白质还有异常性质。因此，应用各种分辨效果好的化学和物理化学方法，可以将它们分离。一般来说，蛋白质的分离纯化包括以下过程：①破碎生物组织（原料是细胞外分泌物时无需此步），并用适当的缓冲液将蛋白质抽提出来；②用离心法将细胞的亚细胞颗粒（如核、线粒体、微粒体或核糖体）及细胞碎片与溶液分开；③应用盐析法或有机溶剂法将有关蛋白质组分沉淀下来；④进一步应用层析法或电泳法使各种蛋白质分开；⑤有可能的话，在适当条件下使蛋白质结晶或制成冻干粉。上述过程可用图 7-1 表示。

蛋白质纯化方法从原理上看可分为几种类型：一是利用一种蛋白质相对于其他蛋白质溶解度不同的沉淀法；二是依据蛋白质在两相间分配作用不同的相分配法；三是利用蛋白质对固体载体的吸附性质不同，通过柱层析方式将它们分别洗脱下来的柱层析法；四是依据蛋白质在电场或离心场中运动速度不同的电泳法或离心法。上述提纯方法的适当结合，在多数情况下，足以获得纯化的蛋白质。

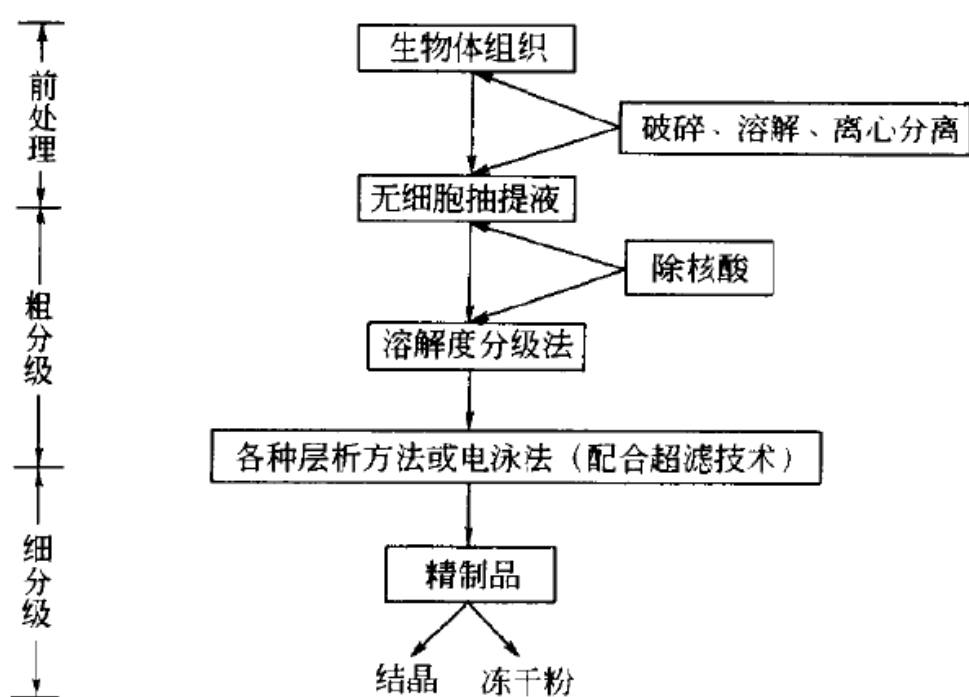


图 7-1 蛋白质分离纯化的一般程序

蛋白质种类很多，性质差异也很大，又处于不同的体系中，因此，不可能有一个固定的程序适用于各类蛋白质的分离工作，但有些共性问题对任何蛋白质的分离都必须注意：①要建立一个方便灵敏的分析方法，有了分析方法才能估价每一步的提纯程度，对酶来说，通常是测定它的酶活性及其蛋白质含量；②要选择一种最好的含有目的蛋白质的材料；③分离步骤要尽可能少，因为提纯的每一步都不可避免地损失一部分产品，包括产品的丢失和破坏；④尽量避免蛋白质在提纯过程中的变性。这除了要求分离流程相当快速外，分离过程通常要保持在低温（4℃）条件下进行。低温可降低细胞抽提液中蛋白水解酶的作用，也可加入蛋白酶抑制剂，以防止蛋白酶的水解作用。分离过程中还要尽量避免过度暴露氧气，因为蛋白质的半胱氨酸易被氧化。加入巯基试剂（如二巯苏糖醇）可防止半胱氨酸氧化。此外，可向缓冲液中加入一定的化学试剂，如甘油、二价金属离子（ Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）。金属螯合剂（如 EDTA）可防止重金属离子对酶的失活作用。要避免一切过激因素（如过酸或过碱）的影响，因此要注意选择缓冲液的 pH 值和缓冲容量。操作过程中尽可能使样品中蛋白质的浓度维持在较高水平。必须注意的是提纯

过程即使很小心，蛋白质结构也要发生一定的变化，因此，提纯后的蛋白质，即使其活力基本上得以保留，它的构象也有可能不同于天然构象或完整功能的构象。

7.2 大豆蛋白^[7~16]

大豆蛋白 (soy protein) 是资源丰富、品质优良、加工易得和价格低廉的植物性蛋白质，约占全球植物蛋白蕴藏和消费总量的 60%。大豆的营养价值很高，其蛋白质含量约为 36%，脂肪 19%，碳水化合物 22.5%，水分 12%，灰分 5.5%，纤维 5%。中国是种植和食用大豆最早的国家之一。据记载到 1900 年大豆才传到美国等地。目前美国、巴西、中国和阿根廷都大面积种植大豆，全球有约 12 个国家种植大豆。世界总产量约为 9000 万吨，其中：美国占 56.4%，巴西 17.5%，中国 10.81%，阿根廷 7.36%，加拿大 1%，印度 0.78%。美国、巴西、阿根廷是世界大豆的主要出口国。1996~1997 年统计：全球种植总面积约为 10 亿亩，总产量约为 1.3 亿吨，预测种植面积和总产量均有增长和上升的趋势。我国种植面积为 12000 万亩，产量为 1350 万吨，分别占全球的第三位和第四位。栽培品种多为脂肪和蛋白兼用型，也有含蛋白达 45.44% 的黑生 101 高蛋白品种，适合开发大豆蛋白系列产品和制品。

植物蛋白加工业于 20 世纪 50 年代首先在美国和日本出现。我国虽有生产和食用大豆制品的悠久历史，但对大豆蛋白的工业化开发是近 10 年的工作，在数量、品种、质量和应用上与国外还有较大差距。

大豆不仅含有 16%~22% 大豆油，而且含有 40% 左右营养价值高的大豆蛋白。因此它不仅是油脂加工行业中主要作物，也是蛋白质生产的重要作物。大豆由于品种和产地不同，一般说来含蛋白质约 40%，脂肪约 20%，碳水化合物约 25%，纤维及灰分（包括无机盐）各占 4%~5%，几乎不含淀粉见表 7-2。

从表 7-3 中看出，大豆各部位所含成分相同只是数量不同，脂

肪、粗蛋白质绝大多数集中在子叶和种胚内，碳水化合物集中在种皮内。

表 7-2 大豆的组成

分 类	成 分 组 成	含量/%	分 类	成 分 组 成	含量/%
蛋白质	球蛋白	35	糖 质	豆腐渣、低聚糖	10
	白蛋白	10	其 他	植酸、皂角苷、异黄酮	10
脂 质	大豆油、卵磷脂	20			

表 7-3 大豆各部位的化学成分及组成/%

成 分	水 分	粗蛋白质	粗脂肪	碳水化合物	灰 分
整粒大豆	9 (15~17)	40 (36~50)	18 (13~14)	17 (14~24)	4.6 (3~7)
子 叶	10.6	41.3	20.7	14.6	4.4
种 胚	20.0	36.9	10.5	17.3	4.1
种 皮	15.2	7.0	0.6	21.0	3.8

大豆所含蛋白质中有 86%~88% 的大豆蛋白质在水中能溶解。在这种水溶性蛋白质中，球蛋白占 85%，清蛋白占 5%，蛋白胨占 4%，非蛋白氮占 6%。大豆蛋白主要成分为大豆球蛋白和大豆乳清蛋白。其中，大豆球蛋白占 90%，pH 值在 4.5~4.8 之间，主要由 2S、7S、11S、15S 四种球蛋白亚基组成（见表 7-4）。大豆乳清蛋白则主要由 γ 球蛋白（170 kDa 的三聚体）、7S 碱性球蛋白、 β 葡萄糖苷酶、脂肪氧合酶、磷酸酶、 β 淀粉酶、细胞色素 C 组成。这些蛋白质含量不高，但对食品加工影响很大。从表 7-4 看出大豆球蛋白是 2S、7S、11S 和 15S 四种球蛋白组成。抗胰蛋白酶因子、

表 7-4 大豆球蛋白的组成成分和数量

沉降成分 (球蛋白)	数 量	相对分子质量	所 含 成 分
2S	22	15000~30000	抗胰蛋白酶因子, 细胞色素 C
7S	37	100000~200000	凝血素, 不饱和脂肪酸酶, 7S 球蛋白
11S	31	>350000	11S
15S	11	>60000

细胞色素 C 和凝血素等对生理有害的物质同时存在于低分子量的球蛋白中。球蛋白中还存在着不饱和脂肪酸酶等生理活性物质。还可知大豆球蛋白主要是 11S 和 7S, 两者比值因品种和产地的不同, 两者谁多谁少没有规律。总的而言 11S 多于 7S 的含量。大约有 19 种氨基酸在大豆各种成分中存在, 而谷氨酸、天冬氨酸、精氨酸、亮氨酸、赖氨酸是大豆的主要的氨基酸。

当今大豆蛋白加工基本上有大豆粉、浓缩大豆蛋白、分离大豆蛋白和组织大豆蛋白四种。大豆粉 (含蛋白质 40%~50%) 又分为全脂大豆粉和脱脂大豆粉。大豆浓缩蛋白是指从高质、干净、完整和脱皮大豆中除去大豆油和水溶性非蛋白部分后, 含有不少于 70% (干基) 的大豆蛋白质 ($N \times 6.25$)。大豆分离蛋白是指从高质、完整、干净和脱皮大豆中除去豆油和水溶性的非蛋白部分后, 含有不少于 90% (干基) 的蛋白质 ($N \times 6.25$)。组织大豆蛋白是指将上述各种大豆蛋白制品作为原料, 经挤压膨化, 部分胶凝蛋白质变性, 物料成分延伸或重新组织并且挤出物发生了发热膨化, 最后产品成层状结构, 食用时有类似肉状组织咬感的大豆蛋白。生产各类蛋白制品可以改变其物理外形, 如浓缩蛋白可以粉碎为 $<80 \mu\text{m}$ 的粉末, 也可以是粗粒状或经过挤压膨化成有结构状 (大豆浓缩组织结构蛋白)。由于生产工艺不同, 分离蛋白的外形只有粉末状或呈纺纱状的。国产大豆蛋白的主要品种及成分见表 7-5。

表 7-5 国产大豆蛋白的主要品种及成分/份

品 种	蛋白质 ^{①,②}	水 分	脂肪 ^①	纤 维	灰 分	pH 值
大豆	42.6	11.0	20.0	5.3	5.0	
全脂大豆粉	46.6	5.0	22.1	2.1	5.2	
脱脂大豆粉	59.0	7.0	0.9	2.6	6.4	
浓缩蛋白	≥ 70	≤ 8.5	≤ 1.0		≤ 6.2	
分离蛋白 (黏结型)	≥ 90	≤ 6.0	≤ 0.5	≤ 0.5	< 3.0	7.0
分离蛋白 (分散型)	≥ 90	≤ 6.0	≤ 0.5	≤ 0.5	< 3.0	4.4~5.0
组织蛋白	≥ 50	≤ 10	1.0	≤ 4.0	≤ 4.0	

① 为按干物质计。

② 为 $N\% \times 6.25$ 。

大豆蛋白主要用于食品加工中。因此对它的功能性研究比较多,但同样适合于其他工业的加工。所谓功能性,即指植物蛋白制品在配制、加工、制取和贮藏过程中,对食品质量能产生影响的某些物理、化学性质。这些理化特性包括保水性、起泡性、乳化性、黏结性或形成凝胶、纤维、薄膜的性质等。蛋白质的功能特性可以分成三个主要类别:①水化性质,包括吸水性及水分保持性、湿润性、膨胀、黏着性、分散性、溶解性和黏度等,这类性质主要取决于蛋白质-水相互作用;②蛋白质-蛋白质相互作用有关的性质,包括沉淀作用、胶凝性、蛋白质面团及纤维结构的形成;③表面性质,这类性质主要关系到蛋白质的表面张力、乳化作用和泡沫特性。上述这几类性质不是完全独立的。例如,胶凝性不仅与蛋白质-蛋白质相互作用有关,而且也涉及到蛋白质-水的相互作用;黏度和溶解性同时取决于蛋白质-水和蛋白质-蛋白质相互作用。

(1) 溶解特性

大豆蛋白质的溶解度是指处于特定环境下的大豆蛋白质中可溶性大豆蛋白质所占的百分比。也即处于特定环境下每 100 g 大豆蛋白质中能够溶解于特定溶剂中的最大克数。采用氮溶解度指数(NSI)和蛋白质分散指数(PDI)来表示:

$$\text{氮溶解度指数(NSI)} = \frac{\text{溶解在水中的氮量}}{\text{样品中的总氮量}} \times 100\%$$

$$\text{蛋白质分散指数(PDI)} = \frac{\text{分散在水中的蛋白质量}}{\text{样品中总蛋白质量}} \times 100\%$$

对于同一样品,由于在抽提过程中,PDI测定法比NSI测定法需要有较大的搅拌剪切力,故测得的PDI值常比NSI值高。蛋白质的溶解度是蛋白质的固有性质。但水溶性蛋白是否能够维持其水溶性,对决定其之后的实用价值是很重要的。如果经加热或其他处理后蛋白质的水溶性降低,那么其胶凝性、乳化性、起泡性等其他许多功能特性也会下降。一般情况下,为了使蛋白质溶解,可通过碱处理促进其离解,还可使用半胱氨酸、巯基乙醇、乙醇等切断二硫键的试剂,这些方法都是有效的。

(2) 水合性、保水性及膨润性

蛋白质的水合性与水溶性、吸水性、保水性、膨润性、黏度、胶凝性、界面活性等性质有关。蛋白质在组分中对水的易分散性、易融合性是重要的性质。为了提高大豆蛋白质的分散性，可使用亲水性表面活性剂。

所谓吸水性是指干燥蛋白质在一定的温度中达到水分平衡时的含水量。蛋白质分子周围有不同形式的水，最内侧为牢固的结合水，其周围被吸附或氢键引起的非冻结水所包围，其外侧为自由水。这些水的含量与蛋白质的溶解度、保水性、吸水性相关。在某些产品中蛋白质的吸水性为一个重要问题。保水性是指离心分离后，蛋白质中残留的水分含量。对某些产品来说即使加热也需要能保持水分。如果不严格控制其保水性，蛋白质有时会从其他成分中夺取水分，这一点必须引起注意。大豆蛋白的肽链骨架中含有很多极性基，具亲水性。因此，大豆蛋白质能吸收水分并能在食品中用于保持水分。大豆蛋白的吸水性和保水性除与自身的结构特征有关外，还与 pH 值有关，如 pH 值为 8.5 的类似面团的豆粉块吸水量为 pH 值为 4.5~6.3 时的 2 倍。

所谓膨润性是指蛋白质吸水后不溶解，在保持水分的同时赋予制品以强度和黏度的一种重要机能性质，它与蛋白质的保水性是一致的。

(3) 吸油性

大豆蛋白的吸油性表现在能促进对脂肪吸收并与脂肪结合，从而减少制品在蒸煮时脂肪的损失。大豆蛋白产品的吸油性与其蛋白质含量有密切的关系，大豆粉、大豆浓缩蛋白和大豆分离蛋白的吸油率分别为 84%、133% 和 154%。大豆分离蛋白的吸油性随 pH 值增加而减少，但吸水性却相反。

(4) 黏度

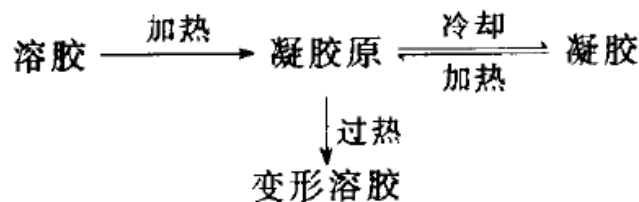
蛋白质的黏度或流动性在调整产品的物性方面是重要的。大豆蛋白质分散液的黏度与其流动性有重要的关系。在通常的挤出加工条件下，大豆蛋白质是典型的假塑性流体，其非牛顿指数在 0.2~

0.6 之间。黏度随剪切速率、含水量的增大而减小。影响蛋白质分散液黏度的主要因素有：分散液的固体浓度、温度、pH 值及离子强度等。一般来说，大豆分离蛋白的黏度大于大豆浓缩蛋白，大豆浓缩蛋白大于大豆粉。同一种大豆蛋白制品分散液，随其固体浓度的增高，黏度增大。

温度对黏度的影响十分复杂。在蛋白质变性前，黏度随温度的升高而减小；蛋白质变性后，黏度明显增大。在 120 ℃ 左右，黏度的动态变化剧烈。当 pH 值从 5 上升到 10.5 时大豆蛋白分散液的黏度增加，pH 值达到 11 以上时，由于大豆蛋白质的解聚作用，黏度大幅度下降。将大豆蛋白分散液（固体浓度 5%）预先加热到 70~80 ℃，加入钙盐可以使其黏度提高 7 倍以上。大豆蛋白经碱液处理后可引起部分变性，黏度增加。

（5）凝胶性

凝胶性系指蛋白质形成胶体状结构的好坏程度。蛋白凝胶大致可分为加热凝胶和钙盐等二价金属盐凝胶。另外加热凝胶又可分为加热后冷却凝胶和加热状态凝胶，前者多为可逐性的。加热凝胶是先将蛋白质结构形成析解状态，然后使这些蛋白质分子相互处于平衡而形成的。非可逐性凝胶一般是通过加热，蛋白质分子由二硫键之类共价键连接时形成的。胶体蛋白质主要由三维网状组织所组成，其中含水。其特性是具有较高的黏度、保水性、塑性和弹性。大豆蛋白质分子比较大，其在水溶液中呈胶粒状态存在，所以大豆蛋白质溶液称为溶胶。浓度为 8% 以上的大豆蛋白溶胶转化成凝胶的过程可用下式表示：



蛋白质溶胶被加热时（75 ℃，10~30 min）不可逆地变成高黏度的凝胶原，冷却时黏度加大，并生成凝胶，再加热可使凝胶“融化”重新回复到凝胶原状态。过度加热（125 ℃）会使凝胶原转化为变形溶胶，冷却后不再恢复为凝胶原状态。凝胶的坚实性随

蛋白质浓度的增加而提高，如浓度从 8% 到 16%，加热温度需从 75 ℃ 提高到 100 ℃ 才能达到最佳的凝胶性能。蛋白质形成凝胶后，不但是水的载体，而且还是其他配合物的载体。在加工时可充分利用此性质。

(6) 乳化性

大豆蛋白的乳化性有两种作用，一是促进油-水型乳状液的形成，二是使乳状液稳定。油和水的混合液体，由于界面上的张力产生的正自由能，而不易稳定。但大豆蛋白质是表面活性剂，能使水和油的表面张力降低，还能降低水与空气的表面张力，使之易于发生乳化。在乳化过程中，分散的蛋白质有扩散到油-水交接面中去的趋势，并使疏水性多肽部分展开朝向油脂，极性部分朝向水。此时乳化的油滴被集合在油滴表面的蛋白质保护层所稳定，阻止油滴聚积和乳化状态被破坏。亦即通常所说的大豆蛋白质的乳化稳定性。在实际应用中，不同的大豆蛋白产品有不同的乳化效果。分离蛋白的乳化性取决于 NSI 值。另外，大豆分离蛋白的乳化效果还受到 pH 值和离子强度的影响。总的趋势是含盐量越低（离子强度越小）、pH 值越高，其乳化能力越强。

(7) 起泡性

由于大豆蛋白质是表面活性剂，因此，它的分散液在搅打时能形成泡沫，使体积增加。这种泡沫主要由许多空气小滴被一层表面活化的可溶性蛋白薄膜包裹着的群体所形成，它降低了空气和水的表面张力。几种大豆蛋白制品中，以大豆分离蛋白的起泡性最高。如果大豆蛋白制品中含有脂肪，对起泡性极为有害并使泡沫不稳定。大豆蛋白经蛋白酶水解的产物，具有优良的起泡性。

除上述大豆蛋白质功能特性外，还有结膜性、附着性、黏着性和组织化等等，实际上，这些特性从机理上看，都是前已述及特性的一种表现。

当蛋白质受到外界各种因素的作用，使维持其高级结构的氢键或其他次级键遭到破坏，蛋白质的空间构型解体，它具有的理化性质被改变并失去原来的生理功能及活性，这种作用即称为蛋白质的

变性。蛋白质变性后最显著的表征即溶解度降低，因此测定其溶解度即可以衡量蛋白质的变性程度，也即可以用 NSI 和 PDI 两个指数来表示大豆蛋白质的变性程度。引起蛋白质变性的主要因素有以下几方面。

(1) 热变性

如果大豆蛋白被加热，大豆蛋白就要发生热变性。大豆蛋白此时主要变性现象是溶解度的变化，或者说，蛋白质变性程度可用其水溶性含氮物（NSI）的高低来表示。大豆蛋白质是高分子物质，其分子较大，在水中呈胶体状态。严格地说，大豆蛋白质在水中的溶解性应该称为分散性。但是，仅用大豆蛋白水溶性含氮物的多少来确定大豆蛋白的变性程度高低，有时是不可靠的，例如，将一定浓度的大豆蛋白溶液进行短时间加热煮沸，其水溶性蛋白质含量因变性逐渐降至最低。但是，继续加热煮沸，则溶液中可溶性蛋白质含量又会增加。其原因是在加热条件下，大豆蛋白分子由原来的卷曲紧密结构舒展开来，仅分子内部的疏水基因暴露在外部，从而使分子外部的亲水基团相对减少，致使溶解性降低。当继续加热煮沸时，蛋白质分子发生解离，成为分子量较小的次级单位，从而使溶解性再度增加。

大豆蛋白受热变性程度与受热温度、时间有关，同时也与水蒸气的存在与否有关，特别是用蒸汽加热时，溶解度明显下降（见表 7-6）。

表 7-6 加热处理对大豆粉水溶性的影响

处理条件	温度/℃	时间/min	水溶性 ^①	处理条件	温度/℃	时间/min	水溶性 ^①
未处理	—	—	75.6	高压加热	121	60	7.5
干热处理	121	60	64.4	高压加热	121	120	8.6
高压加热	121	5	49.6		110	60	6.1
高压加热	121	10	8.8	煮熟	100	60	15.2
高压加热	121	30	6.4				

① 水溶性 N/总 N×100%。

大豆蛋白质受热变性，除溶解度发生改变外，蛋白质溶液的黏

度也发生变化。将固形物含量为 8.9%、5.9%、4.5% 的大豆粉水抽出液分别加热时研究其黏度上升的情况，研究表明：浓度越高黏度上升越明显。当将浓度为 8.9% 的抽出液加热后稀释成 5.9%、4.6%，其黏度远比浓度为 5.9%、4.5% 时加热的抽出液黏度高。这说明蛋白质分子受热后，可能发生缔合作用。加热对蛋白质溶液黏度的影响，因蛋白质浓度的不同有相当大的差异。对于酸沉淀大豆蛋白质溶液，当浓度 8% 时，在 90~100℃ 下加热 30 min，其黏度持续上升后又下降。当浓度在 >10% 时，在同样条件下加热，其黏度达到一定程度后，保持不变，冷却后可形成凝胶。

(2) 冻结变性

大豆粉抽出液或大豆蛋白质溶液加热后进行冻结，并在 -1~3℃ 下冷藏，解冻后，一部分蛋白质呈现不溶化现象，即所谓冻结变性。其变性程度与蛋白质浓度、加热条件、冷藏时间有关。蛋白质浓度越高，加热条件越激烈，冷藏时间越长，冻结变性程度越显著。大豆蛋白质冻结变性，使蛋白质分子表面水合层的水分分离析出，从而提高了蛋白质凝胶的韧性。这可能是在冷藏过程中蛋白质分子发生缔合作用的缘故。据有关资料报道，也可能与蛋白质 -SH 有关。

(3) 有机溶剂引起的变性

用各种有机溶剂处理大豆粉或未变性的脱脂大豆粉然后除掉溶剂后，可发现蛋白质的变性程度随溶剂种类不同而不同。一般来说，用醇类等亲水性溶剂时，蛋白质的水溶性降低，并且受温度的影响较大；而用石油系疏水性溶剂时，蛋白质的水溶性几乎不变（见表 7-7）。这可能是因为在蛋白质分子内部存在有疏水性氨基酸残基密集的疏水区，其外部被亲水性氨基酸残基所包围，而乙醇分子既有疏水性基团，又有亲水性基团，不仅能浸入到分子外部，也能浸入到分子内部，从而破坏其分子结构，导致大豆蛋白质变性。对于疏水性溶剂来说，由于大豆蛋白分子外部被亲水性氨基酸残基所包围，无法浸入，因而也不致引起大豆蛋白质变性。因此，浸出油时，使用最多的是低沸点石油溶剂（如正己烷）。用这种溶剂时，

大豆蛋白质几乎不变性，相反地，用乙醇处理时，大豆蛋白质的水溶性甚至对氢氧化钠的溶解性明显降低，并且当乙醇浓度为40%~60%时（质量）影响最大。表 7-8 是用不同浓度的乙醇溶液，在 75℃下对未变性脱脂大豆粕处理 30 min 后，将乙醇挥发除去，并且用水或氢氧化钠溶液抽出所得到的氮的提取率（可溶 N 对总 N 的百分比）。

表 7-7 用各种有机溶剂处理后大豆蛋白质水溶性变化

溶 剂	处理温度 /℃	处理时间 /min	水溶性 (N/总 N) /%	溶 剂	处理温度 /℃	处理时间 /min	水溶性 (N/总 N) /%
汽油	13~23	30	84.2	甲醇	13~23	30	76.1
	60	5	75.9		60	5	15.1
苯	13~23	30	79.9	三氯乙烯	13~23	30	81.2
	60	5	60.3		60	5	76.0
乙醇	13~23	30	75.8	四氯化碳	13~23	30	81.1
	60	5	49.8		60	5	75.0

表 7-8 乙醇溶液对脱脂大豆水溶性蛋白抽出率的影响

抽出液 pH 值	0	5	20	30	40	50	60	70	80	90	100
6.5(水)	39.3	26.6	14.1	13.6	11.9	10.2	9.6	8.9	11.6	47.8	63.4
9.3(NaOH)	51.8	35.2	--	23.5	21.7	19.6	19.9	23.3	48.4	74.7	79.1

(4) 极端 pH 值引起的变化

大豆蛋白质在 pH 值为 1 或 14 的极端情况下引起变性，由于大豆球蛋白的亚单位结构遭破坏，即使把 pH 值再调到中性，也不再会逆转。pH 值较高或较低都会对大豆主要蛋白质（7S 与 11S 球蛋白）变性带来影响，使蛋白质分子解离为次级单位。而且，这种变化与离子强度有关。在酸性 pH 值条件下，当离子强度为 0.06 时，如果将 pH 值由 3.8 降到 2.0，则 2S，7S，11S，15S 蛋白质组分混合物依次向 2~3S 和 7S 组分转化。而当离子强度为 0.15 时，即便 pH 值为 3.0，也能看到 11S 组分。但是，如果再增加离子强度，则 11S 组分变得不稳定，可发现有缔合现象产生。由此可以推测，在酸性溶液中，由于 pH 值和离子强度影响，会产生解离

缔合反应，而且反应是比较复杂的。在碱性 pH 值（ $\text{pH}=12$ ）下溶解大豆球蛋白时，蛋白质溶液的黏度增加，并且溶液中蛋白质浓度愈高，其黏度也愈大，当蛋白质浓度 $>14.5\%$ 时，形成凝胶。如果离子强度较低，且无钙等二价阳离子存在时，即使接近中性，也能引起 11S 蛋白质向次级单位解离。因此，当 pH 值为 7.6，离子强度为 0.01 时，如果将 11S 蛋白质透析，则解离成 7S 和 3~4S 次级单位，即使将 pH 值由 7.6 提高到 9.0，解离倾向也在增加。但是，如将试料回调至 pH 值为 7.6，离子强度为 0.5 时，则又重新缔合成 11S 蛋白。在这些条件下，蛋白质向其次级单位解离的变化均伴随着高级结构的不可逆变化，导致蛋白质变性。

（5）盐类引起的变化

盐类在低浓度时有促使蛋白质溶解的作用，但在高浓度时，则能破坏蛋白质分子表面的水膜，使蛋白质沉淀。

大豆蛋白的功能性与其理化性质紧密相关。蛋白质理化性质包括分子量、氨基酸组成及顺序、结构、表面静电荷与有效疏水性等。大豆制品中的异味与大豆中的脂肪氧化酶和大豆蛋白的酶解有关，脂肪氧化酶催化氧化大豆不饱和脂肪酸生成具有豆腥味的低分子醇、醛和酮等挥发性成分，大豆蛋白酶解后往往产生一些苦味肽。大豆中的蓄积性毒性物质有胰蛋白酶抑制剂、外源凝集素、致甲状腺肿素、抗维生素因子等。此外，大豆蛋白可能同大豆其他成分（矿物质、肌醇六磷酸、抗坏血酸、纤维素等）发生作用，从而降低矿物质和蛋白质的生物有效利用性。大豆蛋白的改性就是通过改变蛋白质的一个或几个理化性能达到加强或改善蛋白质功能性的目的，抑制酶的活性或除去有害物质达到除去异味和提高功能性的目的。大豆蛋白的改性方法有物理改性、化学改性、酶改性和生物工程改性。

所谓物理改性是指利用热、电、磁、机械能等物理作用形式对大豆蛋白的功能特性加以改善的方法。它具有费用低、无毒副作用、作用时间短以及对产品营养性能影响较小等优点，物理改性主要用于大豆蛋白的增溶和凝胶。大豆蛋白的物理改性可通过适度的

热变性、添加增稠剂和质构化改善大豆蛋白的功能性和营养特性。如在 85 ℃ 热处理 2 min 能提高大豆蛋白的表面活性和乳化性。热处理有利于大豆蛋白的凝胶作用。在氮气中干热 (RH65%, 60 ℃), 大豆蛋白发生脱酰胺作用, 显著提高其乳化性和起泡性。添加增稠剂也能改善大豆蛋白的功能性。黄原胶能提高大豆分离蛋白的起泡性和泡沫稳定性, 海藻酸钠能提高大豆分离蛋白的黏度。质构化是蛋白质的一项重要功能。此外, 大豆蛋白的物理改性方法还有超滤、低剂量辐射及添加小分子双亲物质。热处理的大豆分离蛋白在冷藏期间添加蔗糖、乙二醇和卵磷脂能阻止凝胶的形成。

根据工业上的实际需要, 通过化学手段在大豆蛋白中引入各种功能基团如带负电荷基团、亲水亲油基团、二硫基团等开发生产出多种具有特殊加工功能特性的大豆蛋白品种, 即为化学改性。美国、日本等发达国家已经利用化学改性技术生产出各种功能特性的大豆蛋白。大豆蛋白的化学改性可以改善大豆蛋白的功能和营养特性, 其实质是通过改变蛋白质的结构、静电荷和疏水基, 除去抗营养因子, 从而改善大豆蛋白的性质。化学改性包括还原烷基化、氨基酸共价连接、硫醇化、酰化、磷酸化、胍基化等。

酶改性是通过酶部分降解蛋白质, 增加其分子内或分子间交联或连接特殊功能基团, 改变蛋白质的功能性质, 提高营养价值。常用蛋白酶来进行改性。根据来源的不同, 蛋白酶可分为动物蛋白酶、植物蛋白酶和微生物蛋白酶。另外也可通过基因工程或选育优良野生品系改善大豆蛋白的功能和营养, 这种改性为生物工程改性。

各种大豆蛋白的品质, 多依存于原料全粒大豆及中间原料脱脂大豆的特性。目前在生产提取大豆蛋白制品时, 需对脱脂大豆进行水提取, 以及豆渣分离、酸沉、乳清、分离、中和、喷雾干燥等一系列工序。影响大豆蛋白质提取率的因素很多, 例如, 大豆粉经蒸汽热处理条件, 大豆油的抽出方法, 大豆粉颗粒的大小, 大豆粉的陈旧程度、抽出温度, 豆粉对溶剂的比率, pH 值和盐类的浓度等。同时在生产大豆蛋白制品的工艺中, 必须去除或减少生大豆中

有害成分。生大豆中的有害成分见表 7-9。

表 7-9 生大豆中的有害成分

种 类	作 用
胰蛋白酶抑制剂	抑制消化酶,使蛋白质的消化能力降低
脂肪氧化酶	使脂肪氧化、腐败
外源凝集素	使血球凝集,降低了蛋白质的消化力
变态反应原	过敏反应
肠胃胀气素	细菌所产生的气体,胃痛
皂苷	使风味减少
固醇	使内分泌失调,对生长不利
甲状腺素	抑制了碘的吸收,使甲状腺肿大
磷脂	减少风味
大豆黄酮	使内分泌失调,对生长不利
植酸钙镁盐	矿物质的复合胶黏剂

目前四种大豆蛋白生产过程如图 7-2 所示。

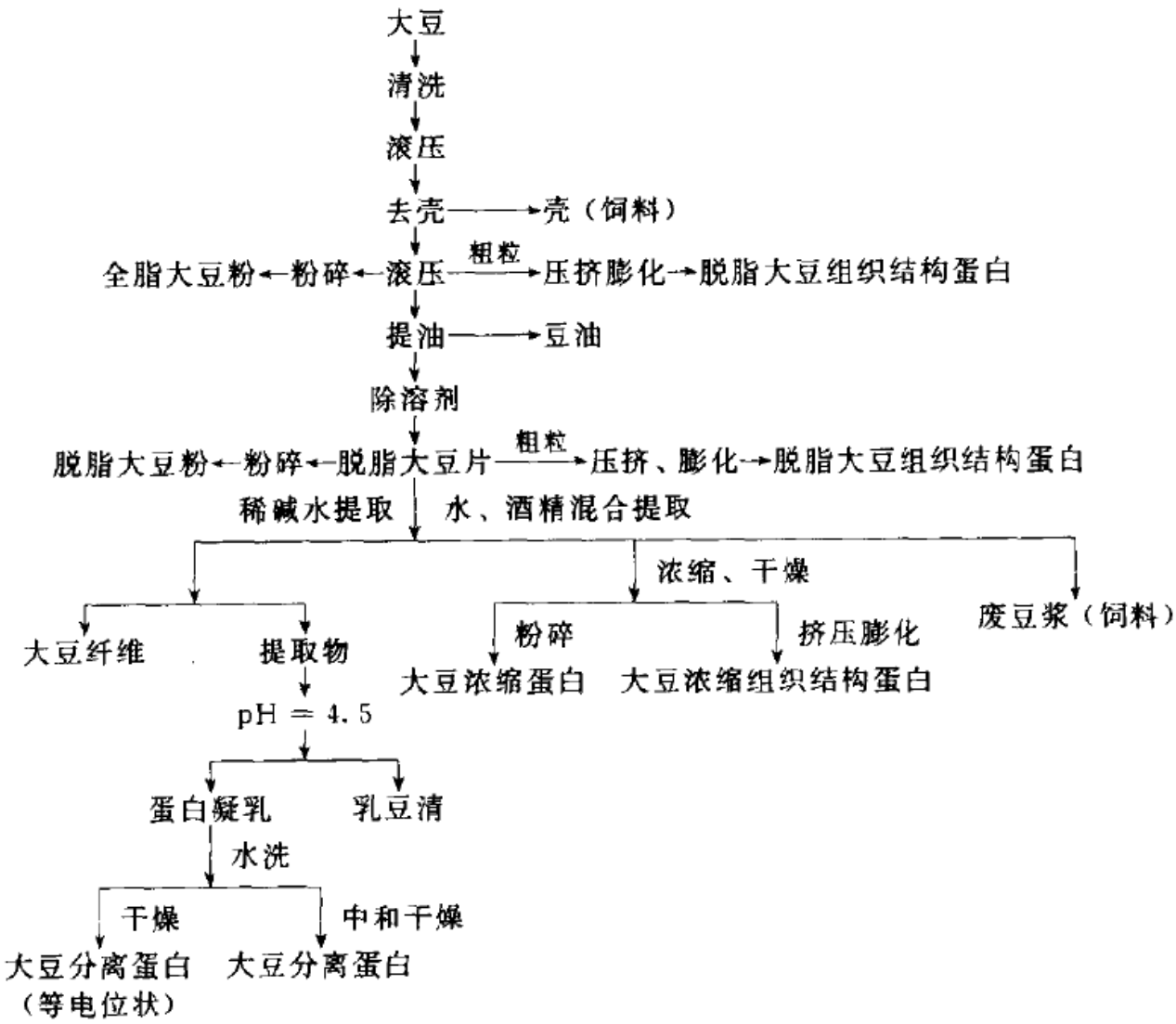


图 7-2 四种大豆蛋白生产工艺流程

全脂大豆粉是用大豆为原料直接加工成的一种粉状产品。分为酶活性全脂豆粉和热处理全脂豆粉两种产品。一般按图 7-2 所示经过粉碎后就为成品。酶活性全脂豆粉的生产过程中不经过任何湿热处理，因此大豆粉中蛋白质基本不变性，水溶性蛋白质的保存率达 70% 以上。为了克服酶活性全脂豆粉存在的不足，并扩大全脂豆粉的食品用途，热处理全脂豆粉在高温、高压、短时间或高温、瞬时的干热处理条件下，使大豆中所含的胰蛋白酶抑制剂、血球凝聚素等抗营养因子钝化，并使脂肪氧化酶失去活性，从而使全脂豆粉的营养价值有所提高，产品豆腥味有所改善，产品中水溶性蛋白质得以适度保持。

脱脂大豆粉是大豆经过提取油脂后的饼粕加工成的一种粉状产品，分为烘烤的脱脂大豆粉和低变性脱脂大豆粉两种产品。低变性脱脂豆粉是以低变性脱脂大豆粕为原料，将其磨细、分级而制成的。

制取大豆浓缩蛋白是从低变性脱脂豆粕为原料，将其所含的可溶性糖、灰分及其他微量组成部分除去，从而将蛋白质含量由大豆低变性脱脂豆粕的 50% 左右提高到产品的 65% 以上。在加工过程中，可溶性蛋白质会有一些损失。其基本原理如图 7-3 所示。

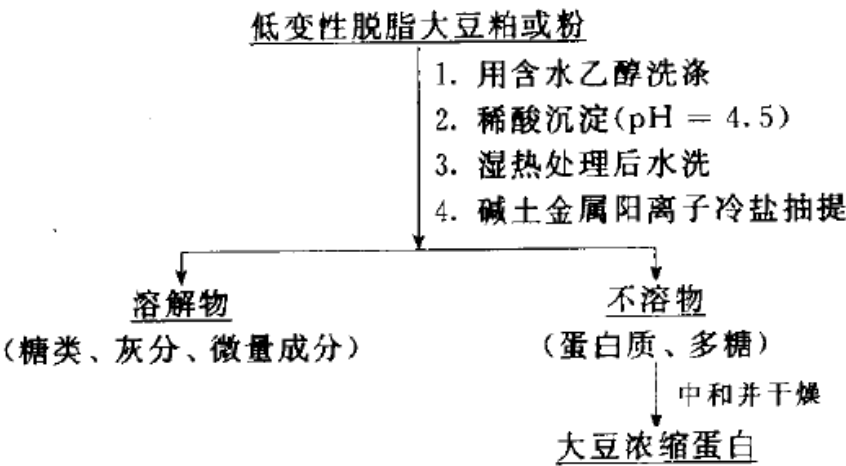


图 7-3 大豆浓缩蛋白制取工艺原理

大豆浓缩蛋白方法有四种。第一种方法用酒精水溶液洗去可溶糖分（蔗糖、棉籽糖、苏合糖）及少量灰分和一部分的低分子成分。蛋白质与多糖类不溶解，过滤分开，得到浓缩物。有机溶剂溶

液的浓度为 20%~80%。第二种方法采用稀酸溶液浸提，一般溶液的 pH 值控制在 4.5 左右。在此 pH 值时大部分大豆蛋白质的溶解度很小（因接近其等电点），从而可使蛋白质凝固，其他物质则可浸提出来。第三种方法是用蒸汽使蛋白质凝固，然后用水洗去低分子成分。第四种方法是采用含有碱土金属阳离子的冷盐溶液浸提。用四种方法制备的蛋白质浓缩物的化学性质无多大差别，但它们的物理性质不一样。其中常用的是前三种方法（乙醇水溶液浸出法、等电点酸洗法、热水浸出法）。在工业上最常用的是醇法和酸法。和酸法大豆浓缩蛋白相比，醇法大豆浓缩蛋白生产工艺的特点是：生产工艺过程中几乎无污水排放，避免了环境污染；有利于副产品的进一步利用，提取液的浓缩物中可进一步加工成大豆低聚糖、皂苷等产品；醇溶液具有较强的有机物溶解能力，可将更多的呈色、呈味物质带走，产品的风味清淡、色泽较浅，较受人欢迎。目前，美国、日本及除英国之外的西欧国家大部分的大豆浓缩蛋白产品都是醇法制备。传统醇法制备的生产工艺是以低变性脱脂豆粕为原料，生产工艺的典型代表是 Dravo 公司的专利，国内大部分资料中介绍的也是该专利。1981 年，M. F. Campbell 等人提出了用工业己烷、乙醇混合溶剂先将大豆胚中的油浸出，然后用乙醇水溶液把一些可溶性糖浸出，同时除去一些带异味物质，最后于流化床中对湿粕脱溶、干燥得到口味清淡的大豆浓缩蛋白。顾玉兴等提出^[17]大豆胚直接采用先工业己烷后乙醇二次浸出、一次脱溶制取大豆浓缩蛋白工艺中，由于是对工业己烷浸出湿粕直接加乙醇水溶液进行浸出，因此明显改善原料的不均匀性，乙醇水溶液在浸出过程中的渗出速率，提高了浸出效率，实验结果证明此工艺和传统醇法生产工艺的工艺理论上基本规律是相同的，并可降低固液比。实验得出的另一个重要结论是乙醇溶液的浸出温度不宜超过 50℃。此工艺和专利技术相比，工程技术难度要小很多，且满足生产工艺要求（消除大豆胚的溶胀）的乙醇二次浸出装置也有成熟的专利技术，因此，此工艺可实现连续化工业生产。

大豆分离蛋白工业上的制备方法一般是等电沉积法。制取过程

一般分成三个步骤。第一步提取，即利用大豆蛋白质的溶解特性，采用弱碱性水溶液浸泡低变性脱脂大豆粕，使可溶性蛋白质及碳水化合物（低分子糖类）萃取出来，然后用离心分离除去不溶性纤维及其他固体残渣物。第二步酸沉淀，即以一定量的酸（盐酸、硫酸、磷酸或乙酸等）加入已溶解出的蛋白液中，调节其 pH 值到大豆蛋白的等电点（ $\text{pH}=4.2\sim 4.6$ ），这时大部分蛋白质便沉析下来，只有极少部分蛋白质仍溶解于溶液中，然后用离心分离把沉析的蛋白质凝乳与乳清水分开。第三步，中和、灭菌及喷雾干燥，即将蛋白凝乳解碎，加入氢氧化钠溶液中和，在高温下快速灭菌，浓缩并高压均质后，进行喷雾干燥得到粉状大豆分离蛋白。若在干燥前不经加碱中和，则得到的产品为等电点蛋白粉。

使植物蛋白组织化的方法有很多种，如纺丝法（将大豆分离蛋白溶解在碱液中，使之发生变性，次级键断裂、伸展并形成具有一定黏度的纺丝液，然后从数千个小孔中挤入含有食盐的乙酸溶液中，使之凝固形成丝状，并使其延伸并定向排列而成纤维状蛋白质）、挤压膨化法（加水，加热，挤压膨化形成多孔状产品）、湿式加热法（用酸性液拌和，高温切断，加热固定呈结构状产物）、冻结法（加水，加热，冷冻浓缩，冻结成型呈海绵状产品）以及胶化法（加水，加热，高浓度加热，加热成型）等，但在上述方法中以挤压膨化法应用最为广泛。

7.3 酪蛋白^[18~25]

自 20 世纪初已开始了小规模酪蛋白生产，在 1900 年它就被应用于纸面涂布的胶，在 1930 年到 1960 年 30 年间，酪蛋白的生产量翻了一番，达 15 万吨，近年来一直保持这一水平，但它在应用上发生了很大的变化。食品用酪蛋白迅速地增加，工业用酪蛋白比例下降，近年来约 70%~80% 产品应用于食品配料。酪蛋白（casein）又称干酪素、酪素、酪朊或称酪朊原（Caseinogen），仍是属磷蛋白类的复合蛋白质。无臭、无味的白色至黄色粉末，相对密度为 1.25~1.31，平均相对分子质量一般为 $7.5\times 10^4\sim 3.5\times$

10⁵，等电点约为 4.6。几乎不溶于水、醇及醚。溶于稀碱液、碱性碳酸盐溶液和浓酸，在弱酸中沉淀，有吸湿性，干燥时稳定，潮湿时迅速变硬。酪蛋白类型物质的组成为 C、H、O、N、S、P 等六种元素，在酪蛋白中各占百分比为：

C—53.13%，H—7.06%，O—22.40%，N—15.78%，S—0.77%，P—0.86%

酪蛋白是一种多氨基酸的组合物，是一种复杂的大分子化合物。提供酪蛋白的原料不同，分离出来的酪蛋白其组成和结构也是有区别的，这种区别只是表现在某一部分上而不是全体。如从糠饼中分离出来的酪蛋白为淡黄色；相对密度为 1.25~1.316；几乎不溶于水，但有吸湿性，潮解时易变质，干燥时稳定；能溶于稀碱和浓酸。酪蛋白的质量指标见表 7-10。

表 7-10 酪蛋白的质量指标

项 目	精制 品	特级 品	一级 品	二级 品	项 目	精制 品	特级 品	一级 品	二级 品
水分/% ≤	10	10	10	10	酸度 ≤	60	60	100	150
脂肪/% ≤	1.0	1.5	2.5	4.0	不溶物/%	0.3	0.3	0.5	1.0
灰分/% ≤	1.0	2.5	3.2	4.0					

酪蛋白主要存在于牛乳中，也存在于其他的一些物质中（如豆饼、糠饼等）。工业上一般是从牛乳中提取，因此对它的性质研究也主要集中在这方面。

最早对于乳蛋白质的经典研究认为乳蛋白质是均一化合物（hammersten），其后至 19 世纪和 20 世纪初期相继有人（Linderstrom-Lang）通过对乳蛋白质的分离研究，发现它并不是均一的。1939 年 Mellander 使用新的界面电泳按其迁移率的顺降将酪蛋白分成三个区带，称为 α-酪蛋白，β-酪蛋白，γ-酪蛋白。到 1952 年这种分离工作由希普（Hipp）等人完成，从此形成以电泳分离技术为基础的对于酪蛋白的命名系统。于 1956 年，Waugh 和 Von Hippel 又将 α-酪蛋白分离成对钙敏感的部分和对钙不敏感的部分。

乳中真正蛋白质是扣除非蛋白氮计算结果，大约为 3.3%。乳

蛋白质是由许多部分组成（见表 7-11），大范围划分为酪蛋白与乳清蛋白，酪蛋白占 80%，乳清蛋白占 20%。细致可认为乳蛋白以酪蛋白为主，其次为乳清内所含的乳白蛋白、乳球蛋白和少量乳红蛋白。乳蛋白的氨基酸成分除胱氨酸含量偏低外，其他各种氨基酸都完整。

表 7-11 乳蛋白质的主要成分

成 分	占总乳蛋白质中含量/%	成 分	占总乳蛋白质中含量/%
酪蛋白	78	血清白蛋白	3
β -乳球蛋白	14	免疫球蛋白	2
α -乳白蛋白	3		

在牛乳中酪蛋白以胶体粒子的形式存在，约占乳中蛋白总量的 80%，一般由酪蛋白、钙离子、无机磷酸盐、柠檬酸和柠檬酸盐组成。酪蛋白是磷蛋白质，在 $\text{pH}=4.6$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下在乳中凝结析出，呈不溶性。酪蛋白粗略分为 α -酪蛋白、 β -酪蛋白和 γ -酪蛋白，其中以 α -酪蛋白含量最高，约占总酪蛋白的一半左右；细致分为 α_s -（其中包括 α_{s1} -、 α_{s2} -）酪蛋白， β -酪蛋白， κ -酪蛋白和 γ -酪蛋白大约各为酪蛋白总量的 38.5%，10.5%，36.5%，12.5% 和 2.0%。从 β -酪蛋白和 γ -酪蛋白的氨基酸顺序认为 γ -酪蛋白是从 β -酪蛋白衍生而来， α_s -酪蛋白则进一步又区分为 α_{s0} -酪蛋白、 α_{s1} -酪蛋白和 α_{s2} -酪蛋白，而且还存在另外一种酪蛋白叫做 λ -酪蛋白（见表 7-12）。大量的各个酪蛋白分子连在一起形成胶束，直径 100~250 nm，其中还包括钙、磷和柠檬酸形成复合体，平均钙含量为 2.9%，磷为 0.8%。在 α -酪蛋白和 β -酪蛋白中磷含量分别为 1.0% 和 0.6%，在 κ -酪蛋白和 γ -酪蛋白中分别为 0.2% 和 0.1%。磷含量对于酪蛋白复合体的稳定性非常重要。牛乳酪蛋白的分类及性质见表 7-12。

表 7-12 牛乳酪蛋白的分类及性质

酪蛋白种类	相对分子质量	电泳的峰(No.)	电泳迁移率	等电点	沉降系数(S_{20})
α_s -	27000	1	-6.7	4.1	3.99
β -	24000	2	-3.1	4.5	1.57
κ -	14100	1	-6.7	4.1	1.4
γ -	21000	3	-2.0	5.8~6.0	1.55

α_s -酪蛋白是 α -酪蛋白中的一部分。在 0.4 mol/L CaCl_2 浓度中，于 $\text{pH}=7.0$ 、4℃时沉淀，而在同样情况下， κ -酪蛋白则是稳定的。 α_s -酪蛋白占牛乳总酪蛋白含量大约一半，是酪蛋白胶粒结构中的基本组成部分，主要有 α_{s1} -酪蛋白和 α_{s2} -酪蛋白两种形式。 α_{s1} -酪蛋白由 199 个氨基酸组成，每个分子上结合 8 个磷酸根离子，结合位点主要集中在肽链的第 43~79 位置处，在这个部位经酶解得到的磷肽，可结合钙、铁、铜、锌等金属离子形成可溶性盐，促进金属离子在体内的吸收。

β -酪蛋白由 209 个氨基酸组成，每个分子结合 5 个磷酸根离子，结合位点主要集中在肽链的第 14~21 位置处，形成一个高度磷酸化的区域。 β -酪蛋白在温度小于 8℃，或者 pH 值比较高的时候在溶液中以单体的形式存在，高温和接近中性的条件下，形成丝状的多聚体。 β -酪蛋白和 α_s -酪蛋白容易受钙离子影响而凝聚形成沉淀，

γ -酪蛋白在酪蛋白中只有很少一部分， γ -酪蛋白的各种成分都可以在 β -酪蛋白的结构中找到相应的位置， γ -酪蛋白是有乳汁分泌后由内源性的蛋白酶对 β -酪蛋白的部分降解产生的。所以 γ -酪蛋白在有些性能上与 β -酪蛋白相似。

κ -酪蛋白也是 α -酪蛋白的一部分，在 0.4 mol/L CaCl_2 、 $\text{pH}=7.0$ 、4℃下是可溶的。 κ -酪蛋白是一种对钙不敏感的酪蛋白，它可以保护 α_s -酪蛋白使其稳定，相对分子质量大约为 19000，在分子结构中具有分子间二硫键。 κ -酪蛋白还是乳中惟一含糖的酪蛋白，在距离肽链的 C 端 1/3 处结合着一些碳水化合物，如唾液酸、半乳糖苷、岩藻糖。另外在肽链的 11 位和 88 位上有两个半胱氨酸残基，在 κ -酪蛋白中发现了双歧杆菌生长因子，这些因子结合在二硫键上。 κ -酪蛋白有两个遗传变异体 A、B， κ -酪蛋白 B 有 169 个氨基酸残基，分子中只有一个磷酸酯键，对钙离子不敏感，因此在钙离子存在时，可以和对钙离子敏感的 α_s -酪蛋白和 β -酪蛋白形成热力学上稳定的微粒。

从表 7-13 中可知，酪蛋白各个部分的氨基酸组成有显著不同，

β -酪蛋白和 γ -酪蛋白每 100 g 蛋白质中各含 48.4 g 和 49.1 g 必需氨基酸， α_s -酪蛋白和 κ -酪蛋白每 100 g 蛋白质中则仅各含 43.3 g 和 41.7 g 必需氨基酸。 β -酪蛋白和 γ -酪蛋白中富含亮氨酸和缬氨酸， α -酪蛋白中含有较高的赖氨酸和色氨酸， α -酪蛋白中富含异亮氨酸和苏氨酸， β -酪蛋白和 γ -酪蛋白中不含有胱氨酸。

表 7-13 各酪蛋白各部分氨基酸的组成

氨基酸	含量/g · (100 g 蛋白质) ⁻¹				
	总酪蛋白	α_s -酪蛋白	β -酪蛋白	γ -酪蛋白	κ -酪蛋白
色氨酸	1.4	2.0	0.7	1.2	1.2
苯丙氨酸	5.1	4.9	5.6	5.8	3.7
亮氨酸	10.4	8.7	11.8	12.1	6.2
异亮氨酸	5.7	6.1	5.5	4.4	7.5
苏氨酸	4.6	3.9	4.9	4.6	8.6
蛋氨酸	2.8	2.7	3.4	4.0	1.5
赖氨酸	8.3	8.9	6.4	6.3	6.4
缬氨酸	6.8	8.1	10.1	10.7	6.6
组氨酸	2.9	2.9	3.1	3.7	2.0
精氨酸	4.0	4.0	2.8	1.8	3.0
胱氨酸	0.3	0.4	0	0	1.2
脯氨酸	11.2	8.9	17.2	17.8	13.0
丙氨酸	3.1	4.2	2.4	2.4	8.7
天冬氨酸	7.3	6.5	5.0	4.1	7.9
丝氨酸	5.8	7.1	7.5	5.7	7.9
谷氨酸	23.0	22.5	22.3	22.5	18.7
甘氨酸	2.1	3.5	2.5	1.7	2.1
酪氨酸	6.0	7.5	2.7	3.5	6.7

通过计算所得各种蛋白质的平均残基疏水性度结果表明：酪蛋白比一般其他蛋白质的疏水性度高，如果从其 N—末端沿着氨基酸配列顺序来观察，可以看出其疏水性度高的氨基酸是偏向于分子内而存在。存在有疏水性区域和亲水性区域的状态就称为双亲媒性结构。双亲媒性结构是由蛋白质的一级结构而来，在二级、三级结构等高级结构也有双亲媒性结构，但对于酪蛋白则认为其分子是以比较展开的状态存在，故推断它没有由高级结构而来的双亲媒性结

构。一般在分子内具有双亲媒性特性的物质也都具有表面活性特性，在酪蛋白中也认为它具有表面活性特性这一性质，正如后面所述，与像酪蛋白胶束那样的高级复合体的稳定化，以及作为蛋白质乳化剂形成乳状液稳定作用之间是有关的。

乳中酪蛋白大约其 95% 以胶体状球形颗粒形式存在，直径约 30~300 nm，平均约 100 nm，每毫升酪蛋白胶粒记数约为 $5 \sim 15 \times 10^{12}$ 个/ml，另外大约有 10%~20% 的酪蛋白是以溶解形式或者非胶粒形式在乳中存在。酪蛋白胶粒是由 α_1 -酪蛋白和 β -酪蛋白定量结合成热力学稳定的大小一致的多个玫瑰花结构以形成胶粒的“核”，核的外面由 κ -酪蛋白排列在表面形成“壳”保护胶粒，没有 κ -酪蛋白，其他酪蛋白和钙离子的复合物便将沉淀出来。

所有乳中的酪蛋白胶束都呈球状，牛乳中的酪蛋白胶束平均直径约为 120~130 nm，人乳者约为 30 nm，一般哺乳动物的乳中所含成分的种类虽然大致相同，但其主要构成成分的酪蛋白的种类和一级结构以及无机成分的量等都不同。牛乳酪蛋白胶束平均直径一般虽约为 120~130 nm，但实际存在于乳中的胶束粒子大小分布幅度很宽，为 50~300 nm 之间，大部分为 100~150 nm 之范围。酪蛋白胶束虽呈球形，但其表面并非是光滑的，而是粗糙多孔的，是由许多称为逊胶束的亚单位构成。各个逊胶束之间主要是由胶体磷酸钙和疏水键结合在一起，酪蛋白胶束呈高度的水合状态，一般为 2 g H₂O/g 蛋白质，但有时扩至 0.5~4 g H₂O/g 蛋白质。

胶束稳定化的 κ -酪蛋白，一旦被凝乳酶所分解，则胶束粒子的状态产生变化而开始聚合，最后形成凝胶。有人认为酪蛋白胶束的表面具有的亲水性区域和疏水性区域，是呈现一种像马赛克那样镶嵌起来的。亲水性区域是由 κ -酪蛋白中亲水性度特别高的部分（酪蛋白巨肽）所组成，凝乳酶可将这种酪蛋白巨肽从酪蛋白胶束粒子上游离出来，结果就使酪蛋白胶束自体的疏水性升高，通过疏水结合而形成聚合。在低温条件下，使凝乳酶与酪蛋白胶束相作用，则不形成聚合，从这一现象也可以证明上述推测是正确的。

α_1 -酪蛋白和 β -酪蛋白可以结合相当浓度的 Ca^{2+} ，导致聚集而

最终形成沉淀。在正常情况下， α_{s1} -酪蛋白每克分子能够结合多达 10 mol 的 Ca^{2+} ，在高的钙离子浓度下能结合 20 mol 的 Ca^{2+} 。钙的结合受温度、pH 值和离子强度的影响，在低的钙离子浓度下主要发生于磷酸丝氨酸残基处，而在高的钙离子浓度下则结合可能发生于天冬氨酸和谷氨酸残基。钙的结合会降低蛋白质的电荷而可能使蛋白质缔合。 α_{s1} -酪蛋白起始是形成八聚体，在更高的钙离子浓度下则进一步聚集而形成沉淀。 β -酪蛋白因具有较大的疏水结合倾向，与 α_{s1} -酪蛋白相比，钙的中间缔合是不明显的，但一般机制则是相同的。 κ -酪蛋白缺少磷酸丝氨酸残基的簇集，故它不与 Ca^{2+} 呈强的结合，而且在钙离子溶液中是可溶的。它能与 α_s -酪蛋白或 β -酪蛋白缔合，并在有钙离子存在下能够稳定 α_s -酪蛋白和 β -酪蛋白不致沉淀，其胶体粒子一般是相同于天然的酪蛋白胶束，但稳定性不如天然的酪蛋白胶束。

α_{s1} -酪蛋白的钙凝集或钙沉淀是酪蛋白最突出的特性之一，是酪蛋白胶束形成中必要的基本性质，同时也是因酶而使牛乳凝固的必需特性。关于 α_{s1} -酪蛋白的钙凝集机理已有许多研究报告，一般认为 α_{s1} -酪蛋白的钙凝集是由钙所诱导而产生的 α_{s1} -酪蛋白分子的聚合。 α_{s1} -酪蛋白由钙而引起的聚合中，是与疏水结合、氢结合和因钙而引起的桥接有关。 α_{s1} -酪蛋白分子的直径与钙浓度之间成正比的线性关系。在小于 3 mmol/L 时只有一个结合部位时并不引起分子聚合和凝集。 α_{s1} -酪蛋白的凝集是从 3~5 mmol/L 开始，出现了第二个结合部位，是位于 N-末端侧，钙浓度达到 8 mmol/L 以上时会出现第三个结合部位。故认为所谓 α_{s1} -酪蛋白钙凝集性这一机能特性是与 α_{s1} -酪蛋白的 N-末端疏水性区域结构（或双亲媒性结构）特性有关。

牛乳中酪蛋白质各组分性质见表 7-14。

酪蛋白的一些主要性质如下。

(1) 溶解性

在 pH 值为 3.5~4.5 时，酪蛋白和酪蛋白制品的溶解性极差，有 90% 以上没有溶解（与牛乳中天然酪蛋白比较，以下同）；在 pH

表 7-14 牛乳中酪蛋白质各组分性质

蛋白质级分	特 性	组 成	碱性尿素凝胶电泳中区带数
全酪蛋白	脱脂乳 pH=4.6, 20℃ 下 沉 淀; 0.07 mol/L CaCl_2 , pH = 6.6 ~ 6.8, 3℃ 或 37℃ 下以胶束状态沉降	含有全部酪蛋白	18~20
全 α -酪蛋白	8.6 mol/L 尿 素 中 可 溶, 但在 4.6 mol/L 尿 素 中 不 溶 (pH=4.6~4.8)	含有 α_s -酪蛋白、 κ -酪蛋白和 λ -酪蛋白	8~10
α_s -酪蛋白	全 α -酪蛋白在 0.4 mol/L CaCl_2 , pH=7.0, 4℃ 下 沉 淀 的 部 分; 由 κ -酪蛋白可使其对 0.02 mol/L 钙保持稳定而不沉淀; 全 α -酪蛋白中添加 12% TCA 或 H_2SO_4 使 pH 值达 1.3~1.5, 并加 2.2 mol/L 尿 素 而 沉 淀 的 部 分 (全 α -酪蛋白为 6.6 mol/L 尿 素 溶 液)	含 α_{s0} -酪蛋白、 α_{s1} -酪蛋白、 α_{s2} -酪蛋白、 α_{s3} -酪蛋白、 α_{s4} -酪蛋白和 α_{s6} -酪蛋白	6~7
α_{s1} -酪蛋白	为 α_s -酪蛋白级分之主要组成	由 DEAE-纤维素色谱在 3.3 mol/L 尿 素 分 离 出, 为 均 一 的 组 分	每个多形态有一个区带
β -酪蛋白	8.6 mol/L 尿 素 中 可 溶, 但不溶于 1.7 mol/L 尿 素; pH=4.6, 在 低 的 钙 浓 度 下 (0.01~0.03 mol/L), 温 度 可 影 响 其 溶 解 度, 4℃ 下 可 溶	由 DEAE-纤维素色谱在 3.3 mol/L 尿 素 分 离 出, 为 均 一 的 组 分	碱性尿素凝胶中, A^1 、 A^2 和 A^3 有一个带, 酸性尿素凝胶中, 可分辨 A^1 、 A^2 、 A^3 、C 和 B, 但不能分辨 D 和 B^1 , B^2 则在任何条件下不易与 B 分辨
γ -酪蛋白	全酪蛋白在 3.3 mol/L 尿 素 中 可 溶 部 分, 但不溶于 1.7 mol/L 尿 素, pH=4.7, 添加硫酸铵的情况下	含有 γ_1 -酪蛋白、 γ_2 -酪蛋白和 γ_3 -酪蛋白	碱性尿素固盘凝胶色谱中有 3~6 个区带

续表

蛋白质级分	特 性	组 成	碱性尿素凝胶电泳中区带数
κ -酪蛋白	全酪蛋白溶于 0.25 mol/L CaCl_2 , pH=7.0 和 37 °C 条件下可溶部分的主要组成; 全 α -酪蛋白溶于 0.4 mol/L CaCl_2 , pH=7.0 和 0~4 °C 下的可溶部分; 是乳中惟一的能使 α_s -酪蛋白对 0.02 mol/L 钙保持稳定而不沉淀的蛋白质; 由于凝乳酶的作用, 在蛋白水解中的第一级过程, κ -酪蛋白首先受影响	由 DEAE-纤维素色谱在 3.3 mol/L 尿素分离出, 为均一的组分	每个多形态有一个区带(当二硫键被还原时)
λ -酪蛋白	全 α -酪蛋白在 0.4 mol/L CaCl_2 , pH=7.0, 0~4 °C 情况下可溶的不明部分, 不能稳定 α_s -酪蛋白	不均一, 可能含有蛋白-陈的组分	不明

值为 5.5 以上时, 90% 都溶解; 在低 pH 值时, 酪蛋白制品有较好的溶解性, 去磷酸根 (93%DP) 和富含 α_s -/ κ -酪蛋白酸盐的溶解性较好, 在 pH 值为 3.0 时, 有 48% 溶解, 而天然酪蛋白只有 8% 溶解。酪蛋白和酪蛋白制品的溶解性受 Ca^{2+} 影响较大, 在 Ca^{2+} 为 1~5 mmol/L 时, 溶解性明显下降; 在 15 mmol/L 时, 比较稳定, 溶解性仅为 16%, 而去磷酸根后, 酪蛋白对钙离子结合位点减少、敏感性下降, 且去磷酸根的程度越高, 稳定性越好; 在 Ca^{2+} 为 28 mmol/L 以上时, 去磷酸根酪蛋白 (93%DP) 仍有 60% 溶解。

(2) 持水性能、黏度和胶凝性

酪蛋白能够在水中形成胶体, 具有一定的黏度。可溶性高钙全乳蛋白水溶液有较高的黏度, 而酪蛋白酸钙的水溶液黏度较低。酪蛋白和酪蛋白制品在水溶液中的黏度顺序为酪蛋白酸钠 > 富含 β -酪蛋白酸盐 > 富含 α_s -/ κ -酪蛋白酸盐。黏度提高有利于凝胶的形成。去磷酸根的酪蛋白和冻解酪蛋白有较好的胶凝性, 制造的干酪更具有弹性。

(3) 界面特性

酪蛋白为中性两性物质，有着明显的疏水区和亲水区，有较好的乳化性和发泡性。由酪蛋白和酪蛋白制品的乳化特性可以得到，酪蛋白和酪蛋白制品的乳化液稳定性顺序为富含 α_s - κ -酪蛋白酸盐 $>$ 酪蛋白酸钠 $>$ 富含 β -酪蛋白酸盐。酪蛋白和酪蛋白制品的乳化液的发泡性在低 pH 值和等电点附近时，不能形成稳定的泡膜。去磷酸根后，酪蛋白制品表面静电荷减少，静电引力降低，稳定性下降，泡膜在 6 min 内消失。天然酪蛋白的发泡性较好，在 pH 值为 7~8 时，形成的泡膜最稳定。

天然酪蛋白胶束是很稳定的，但也会由某些处理而破坏其稳定性。这在一些乳制品生产过程和贮藏中产生许多问题；同时人们也巧妙地加以利用这些变化。

① 酸化 众所周知，酪蛋白在其等电点（pH=4.6）时会凝固析出而呈不溶性状态。人们就利用这一现象向脱脂乳中加酸，使其酸化来生产酸法干酪素，或者通过乳酸菌发酵，制造各种酸乳制品和脱脂乳生干酪。

② 加钙 虽然天然的酪蛋白胶束在其固有的 Ca^{2+} 浓度下是稳定的，但增加钙时例如加 0.06% CaCl_2 在 90℃ 附近酪蛋白就会沉淀，人们利用这一现象来生产酪蛋白乳清蛋白共沉物。

③ 酒精 当乳与一定浓度的乙醇溶液混合时，酪蛋白胶束就会凝固。这种所谓酒精稳定性是取决于 pH 值和 Ca^{2+} 浓度，同时酪蛋白磷酸盐基的离解状态特别重要。

④ 加热 酪蛋白胶束对热是非常稳定的，一般可耐 140℃ 受热 10~20 min 不凝固。热稳定性显著地与 pH 值有关，热凝固时间(HCT)-pH 值标绘的曲线图中表示出最大 HCT 值为接近于 pH=6.4 处，最小 HCT 值为接近于 pH 值=6.9 处。HCT-pH 值曲线的状态及最大与最小 HCT 值是受某些组成成分因素的影响，其中特别是 κ -酪蛋白、乳清蛋白、可溶性钙和磷酸根与胶体磷酸钙。热稳定性可因添加一些添加剂而增高，特别是钙螯合剂、尿素和羰基化合物。低分子量羰基化合物单独虽可增高热稳定性，

但其效果可由尿素而大大增高，大一些的分子如己糖类和双糖类仅在尿素存在下才有效。目前认为尿素是在氨基与羧基之间的相互作用中起催化作用。某些二羰基化合物如丁二酮和乙二醛，它与精氨酸反应具有高度的专一性，是一个非常强有力的稳定剂，其有效作用也是出于尿素而增强。在高温下尿素的降解产物与赖氨酸反应而形成高瓜氨酸，其结构上非常相似于精氨酸。尿素首先是使赖氨酸转变为高瓜氨酸，然后与二羰基化合物进行反应。

酪蛋白分子具有双亲性，柔韧性好，常作为食品组分或添加剂应用于许多工业上，为了进一步扩大其在工业中的应用范围，采用适度的酶法改性或化学改性可使其原有的功能特性更加适合于工业加工。化学修饰的作用点是氨基酸残基的侧链。酶法改性的作用点是链的肽键。在此只介绍化学改性。酪蛋白的化学改性主要是通过酰基化、烷基化和氧化还原等反应对酪蛋白的氨基酸残基的侧链进行修饰。最常用的修饰方法就是氨基酸残基的酰基化，特别是赖氨酸残基的 ϵ -氨基的酰化。最常用的酰基化试剂是琥珀酸酐，其次是用聚氨基酸链的羧基与赖氨酸的 ϵ -氨基形成异肽键，其他酰化试剂还有乙酸酐、异氰酸脂甲胺等。酪蛋白的磷酸化改性也是常用的方法，用 POCl_3 作为磷酸化试剂。另外，也可以用ATP在CK-II（酪蛋白激酶II）存在下对酪蛋白进行磷酸化。酪蛋白与多羟基化合物共价结合可以增加蛋白质的极性。常用的多羟基化合物为各种寡糖，如果糖、核糖、半乳糖、葡萄糖。反应的第一步生成亚胺化合物，随后在还原剂的作用下生成胺。通常采用硼氢化物作为质子供体，但由于还原剂的毒性影响了改性酪蛋白在食品中的应用。Gerard, Tainturier用电化学的方法促进糖基化，他采用碳汞电极对亚胺进行还原，改性酪蛋白的水溶性在等电点附近得到提高，在酰化度达到40%以上时乳化能力增强。磷酸化可提高酪蛋白对 Ca^{2+} 沉淀的敏感性，黏度、多肽链分子的柔韧性及水化作用都得到改变。糖基化酪蛋白实际上是一种糖蛋白，其溶解性、黏度、表面特性及加热稳定性都得到提高。琥珀酰化的酪蛋白在酸性介质中

的溶解性增强，并且胶凝性也有所改善，乳化性的改善依赖于酰化的程度，即只有在酰化度大于 40% 时乳化性才能提高，其他的性质如黏度、发泡性等都被改变。酪蛋白的化学改性可以在一定条件下有目的的添加特定的化学试剂与氨基酸残基的某一基团反应，准确率相对较高，目的比较明确，而且改性后的功能性质也可以预测，但化学改性所用的一些化学试剂如硼氢化物等有毒，这就严重制约了改性酪蛋白在食品中的应用。寻求有效的并且容易去除的毒性较低甚至没有毒性的改性试剂是化学改性的努力方向。目前使用较多的是酪蛋白接枝改性。酪蛋白很早以来就被用于皮革涂饰，具有透气性强、手感好、耐有机溶剂、耐高温等特点。由于酪素分子中含有较多的极性基因，因此存在膜吸湿性大、不耐湿擦、膜比较脆硬、易断裂、贮存时易受细菌腐蚀迅速变质等缺点，故需要对酪素进行改性。最简单古老的化学改性方法就是用甲醛固定，即用 40% 的甲醛溶液对涂膜进行固定，使其与酪素发生反应，形成坚硬的物质。20 世纪 60 年代发展起来的酪素接枝聚合改性是有效的化学改性方法。这方面的工作首先是由捷克 Belohradsky F. 等进行的，可用于酪素接枝改性的单体很多，例如环氧乙烷、乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等不饱和单体，一般采用几种单体一起接枝改性可在保持酪素原有特点基础上，对酪素涂饰中的各种缺点都有明显的改善。

为了分级分离各种酪蛋白，先要从乳中分出全酪蛋白，最常用的方法是酸沉淀法，将盐酸加于脱脂乳中，调节其 pH 值使之达到酪蛋白呈最小溶解度之点为止，这时可以用 2℃、20℃或 30℃的温度。在 2℃时呈最小溶解度的 pH 值为 4.3；20℃或 30℃时 pH 值为 4.5~4.6。然后离心分出沉淀物，用水洗后用 NaOH 调节 pH 值达 7.0~7.2，再用 HCl 沉淀。酪蛋白也可用高速离心 ($105000 \times g$) 在不同温度分离。这时可添加钙离子或不加。如加钙离子者可加 CaCl_2 0.07mol/L 于脱脂乳中，pH 值维持 6.6~6.8，温度 3℃，离心分离之后将沉淀物再悬浮于 0.08 mol/L NaCl 和 0.07 mol/L CaCl_2 中，然后用草酸盐、柠檬酸盐或离子交

换树脂处理。也可采用添加 26.4 g 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 于 100 ml, 2 ℃ 的脱脂乳中, 然后在 $14600\times g$ 的高速离心作用下分离, 沉淀物经过再分散和再沉淀重复操作后, 溶于水中, 用蒸馏水渗析以除去残留的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

酪蛋白的工业生产原理是将牛乳在适当温度下, 使其发酵生成乳酸, 保持在一定温度, 由于酸性的作用, 酪素便凝固而与水分离, 将酪素分出经水洗后, 干燥粉碎即得酪蛋白。此为自然发酵法。此外, 也可用加酸法分离酪素。生产过程一般分三部——沉淀和凝乳形成、凝乳的分离与洗净、后处理。

① 在脱脂乳中 (26~27 ℃) 加入 0.5%~1.5% 的混合发酵剂, 一般是乳链球菌和乳油链球菌, 培养 16 h, 通入热蒸汽促进凝乳的脱水收缩作用, 为使效果更好, 有时在通蒸汽前对凝乳切割和通蒸汽时进行搅拌, 最终温度 60 ℃, 放置排出乳清。早期用盐酸沉淀酪蛋白的方法如下: 把酸加入 42 ℃ 的脱脂乳或在 43~45 ℃ 下通过两个管道连续混合, 混合物 pH 值为 4.3 (等电点 4.6), 过量的酸可帮助去除酪蛋白中的钙, 这种方法的主要缺点是酪蛋白凝乳较细, 有一部分流失在乳清中。最新的方法是在低于 25 ℃ 的情况下, 通过计算使两个恒定流量的乳和酸管道混合, 在恒定 pH 值下使乳凝固化, 此时注入热蒸汽使其达凝乳温度。这种方法克服以前凝乳太快, 酪蛋白和酸平衡太短的问题, 可使酪蛋白损失在 1% 以下。

② 高质量的酪蛋白的生产, 必须把乳清和酪蛋白完全分离和通过充分洗涤去除乳糖等成分。较典型的乳清排出装置是一个运动着倾斜的筛孔结构。洗涤为了去除乳糖、盐类和游离酸。洗涤的效果和被去除物的扩散速度有关, 扩散速度依赖于凝胶的大小和渗透性, 依赖于它的纯度、量、温度和水的速度。一般水的量约为脱脂乳用量的一半, 在三个阶段的洗涤中, 水的速度被调整以保持在每个阶段的停留时间为 30 min, 在产品中乳糖含量约 2.1%, 在洗涤水中加入盐酸, 保持 pH 值约为 4.6。洗涤温度的选择要对搅拌转移和水的分离有利, 同时必须考虑微生物的问题。

③ 通过干燥、粉碎即为成品。

为了降低成本许多研究着眼于其他非乳品加工酪蛋白。如毛棣辉等成功的从糠饼中分离出干酪素。黄江等从豆饼中将干酪素分离出来。这些方法的原理与目前工业上生产的原理是一致的。

7.4 蛋白质类胶黏剂^[26]

蛋白质类胶黏剂的历史是比较长，种类也较多。它主要是动物胶（皮胶、骨胶和鱼胶）、酪素胶（耐水性酪素胶和非耐水性酪素胶）、血胶及植物蛋白胶（如豆胶）等几种。骨胶、皮胶可直接使用其水溶液，血胶、酪素胶和豆胶等均需加入一些化学药品，经调制后才能使用。蛋白质胶黏剂的主要成分是植物（如豆类）或动物蛋白（如酪素等）、水（溶解蛋白质）、氢氧化钙（促进蛋白质更快形成胶，提高粘接强度和耐水性，提高胶的凝胶速度）、氢氧化钠水溶液（促进蛋白质成胶）、硅酸钠（增加胶液黏度，延长胶的活性期）、碳酸钠（作用同氢氧化钠，速度稍慢），以及防腐剂（如硫酸钠、氯化铜和硫化物）和改性剂等（如提高耐水和耐腐蚀性加入甲醛、三聚甲醛和糠醛等）。蛋白质胶黏剂主要用于粘接木树、皮革、织物和纸张等，为一种非结构型胶黏剂。在此重点介绍大豆蛋白胶黏剂和酪蛋白胶黏剂，其他胶黏剂将在后面叙述。

(1) 大豆蛋白胶黏剂^[27~32]

豆胶代表着最重要的植物蛋白质胶黏剂，通常从所制得的豆粉配制而成。大豆胶黏剂是 1923 年美国人 Johnson 发明的专利。那时人们发现可以从大豆中榨油又不改变蛋白质的可溶性的方法，并在脱脂大豆粉里加入消石灰以及钠盐而制成的胶黏剂，这是植物蛋白质胶黏剂的开端。到 1942 年美国西海岸几乎每个胶合板厂家都采用大豆胶黏剂，这一段时期大豆胶黏剂占领了美国胶合板市场的 85%。它的特点是价格便宜，原料来源较丰富，加工制造使用等方面都比较简便；但其胶接强度低，耐热及耐腐蚀性能差，特别是耐水性差更限制了它的应用。我国对大豆的种植和利用历史比较悠久，据文献资料记载，大豆蛋白在胶合板和镶木工业上的应用最早

出现。北京农业大学薛培元（1952 年）试验利用豆粕作原料，制成蛋白胶作为胶黏剂。我国在建国初，森林工业生产部门采用国内较多的黄豆榨油后，将豆饼中的天然高分子聚合物中的蛋白质来制胶，也用部分动物血（猪血）和豆粉蛋白质来做胶黏剂，用此制造胶合板，所制的胶合板质量也不太高（属四类胶）。1952 年，以豆粉提纯，制豆酪素胶黏剂，提高了胶黏剂的等级。但是，由于成本较高且抗水性差，生产的产品质量不高。大豆蛋白胶对于很多木材的粘合如杉、松、柏等松柏类木材，落叶类如桦木等箱板和类似木材非常适宜。国内也曾用豆科植物种子内所含的蛋白质与氢氧化钙和氢氧化钠作用生产大豆蛋白胶黏剂，其特点是原料丰富、价格便宜、热压冷压均可，特别是没有臭味，适合制造食品用的包装材料。缺点是耐水性差，而且加入的碱量过多会使大豆蛋白变色，从而影响了产品的质量。

自二次世界大战后由于石油工业的发展和合成胶黏剂的出现，石油产品的品质、性能、成本均优越于大豆蛋白产品，大豆胶黏剂退出木材胶黏剂的主导市场。近年来大豆蛋白胶黏剂就重新受到人们的重视。其原因主要有两个：一方面是成本问题；另一方面是环境保护问题。目前在木材工业上常用的胶黏剂主要有：①人造板工业用胶黏剂、脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、异氰酸酯类等；②装饰木材用胶黏剂，聚乙酸乙烯酯、热熔胶和热熔压敏胶等；③再生资源类胶黏剂，单宁胶黏剂、木质素胶黏剂等。市场对苯酚的日益需求促使苯酚-甲醛树脂的价格上涨，森林资源又不能满足建筑材料的需求，于是便出现了合成板材的新产品，这些合成木材需要大量的粘接剂。制造商便要求寻求一种价格优廉但又能保证其粘接剂产品质量的原料替代。由于甲醛能从层压木板中不断挥发出来有毒气体，特别是脲醛树脂。工业上需要一种可以取代脲醛树脂做木材粘接剂的新材料，但又不能成本太高。这样一来促使人们再次去研究和开发大豆蛋白质资源的工业利用。现在开发的豆类胶黏剂有三类：耐水性有所改进的用来代替脲醛胶的豆胶；大豆蛋白与甲苯二异氰酸酯的混合物；豆粉-PF 胶。美国在林业、宇航

工程、食品及人类营养等部门工作的技术人员合作研究了以大豆蛋白为主剂的胶黏剂压制木纤维混合农业剩余物纤维的湿法纤维板、干法硬制纤维板和干法中密度纤维板。虽然结果并不理想，但这是一个方向，尤其对我国而言，森林资源有限，而大豆原料丰富，更具有开发价值。

为了获得较好的黏结性，粘接胶必须与木材发生化学键合作用。为此，胶黏剂的分子结构必须有高度的极性与木材纤维的极性分子键合。同时，粘接胶能形成大分子的聚合物以减少水溶性从而增强胶的粘接强度，尽管道格拉斯公司使用豆胶作胶黏剂相对比较成功，但是当时就存在几个限制豆胶广泛使用的因素，如今更是局限了它的市场竞争力。首先，用于分散蛋白质的溶剂是有高度腐蚀性的，它能使木材变色，影响了家具的美观，因此不能用于装饰材料如硬木家具上。其次，一个很明显的不利因素就是豆胶作胶黏剂易受微生物的侵蚀。为了增加大豆胶黏剂的胶合强度，配合酪素使用是最简单而有效的方法。一般认为配合酪素为大豆粉的 20%，可在尽量减少加水量的情况下增加胶液的流展性，改善操作特性，收到增加胶合强度的效果。现在许多工业专家认为，这类问题可以通过使用苯酚、苯酚卤代物或其盐类解决。与酚醛树脂和其他蛋白质胶黏剂如血液胶黏剂相比较，最重要的不利因素就是豆胶的抗水性。20 世纪 60 年代早期，工业生产内外门胶合板时，由于抗水性差极大地限制了大豆胶的使用。尽管人们一直采取多种方法改善其抗湿性，使用交联剂、鞣制剂、钙化蛋白质或与其他蛋白混合等都不能完全满意地防止潮湿环境下的脱胶现象。蛋白质变性剂和交联剂增加了抗水性，控制黏度以及稳定蛋白质不受分解；添加防腐剂防止胶黏剂受霉菌的污染。将大豆蛋白粉与其他胶黏如酪素胶、血液、脲醛以及酚醛胶黏剂混合制成豆胶。添加大豆蛋白粉减少了胶黏剂的成本并改善了产品的气味。1947 年，在美国木材工业上，大豆蛋白粉主要与其他蛋白质混合作为特种胶黏剂使用。近年来主张利用各种改性的方法来解决这些问题。

常用的植物蛋白改性的方法主要有热改性、酸碱改性、有机溶

剂改性、净化剂改性、酶法改性以及脲改性法等。Cone 和 Brown 于 1934 年用碱来改性大豆蛋白获得了较好的胶黏效果；Boyer 等 1945 年对大豆蛋白凝乳用缓慢冷冻和融化的方法来生产植物蛋白胶黏剂用于纺织、纸箱包装及水基涂料等行业。北京农业大学薛培元（1952）利用豆粉作为原料，用氢氧化钠使部分蛋白质溶解制成蛋白质溶胶，再配合抗水性和消散性试剂，作为用于木材胶黏剂。1976 年 Kay L. Franzen 和 John E. Kinsella 对大豆蛋白进行琥珀酰化和乙酰化改性。Hettiarachchy 等人（1995）用碱改性和胰蛋白酶改性大豆蛋白，发现用这两种改性方法，大豆蛋白胶黏剂的粘接强度和抗水性比未改性的蛋白作胶黏剂都有了明显的提高，尤其是碱改性蛋白胶黏剂。Sun 和 Bian（1999）发现用脲对大豆蛋白改性制作胶黏剂比用碱改性的胶黏剂具有更强的抗水性。Huang 和 Sun 通过用不同浓度的脲和盐酸胍对大豆蛋白改性制作木材胶黏剂，结果表明脲和盐酸胍的浓度对蛋白的结构展开有着明显的影响，进而影响到胶黏剂的性质和功能，蛋白质分子的部分展开与维持部分分子的二级结构有利于其粘接作用。Huang 和 Sun 通过不同浓度十二烷基硫酸钠 SDS 和十二烷基苯磺酸钠 SDBS 对大豆分离蛋白改性制作木材胶黏剂的研究表明：SDS 和 SDBS 浓度太大时，粘接强度较小；木质较硬时，粘接强度较大；改性后的蛋白胶黏剂有着较大的剪切强度和抗水性。当 SDS 浓度增大时，总焓减少，改性后的蛋白热能下降，这说明较大的 SDS 浓度下，蛋白展开较多，而维持一定量的二级结构是蛋白粘接作用所必需的；当 SDS 浓度过量增大时，由于蛋白展开过多而使剪切强度下降。与脲和盐酸胍改性相比，SDS 和 SDBS 在蛋白改性提高制作木材胶黏剂功能方面有着较好的效果。改性后的蛋白质其部分藏于内部的疏水端将转而朝向外，和净化剂的疏水部位相互作用而形成胶束团，从而增加疏水性进而提高了抗水性。脲具有氧原子和氢原子，能够与蛋白质的羟基基团作用，使蛋白质分子内氢键断裂，从而使蛋白质聚合体展开。脲浓度高时，蛋白质的总焓下降，蛋白质的变性程度提高。但太高的脲浓度会使胶黏剂的剪切强度下降，这是由于蛋白质分子展

开程度太高，而使有助于粘接作用的二级结构减少过多的缘故。因为在较低的脲浓度时，有适量的展开蛋白质和适量的具有二级结构的蛋白质分子，展开的蛋白质分子可以增加与粘接物的接触面积而使粘接力增强，且改性了的蛋白质分子疏水基团多朝向外，蛋白质呈融球状，非常不稳定，易于渗透到木材内，产生较强的粘接强度和疏水性，从而表现出较好的剪切强度和抗水性。碱改性的蛋白质胶黏剂具有较高的黏度，这是由于展开蛋白质分子过多而增加了分子间作用力，黏度太大，胶黏剂的流动性就较差，因此，要想办法降低黏度到适量水平。降低黏度的一种有效的方法是减少分子间相互作用力，而天然蛋白质分子中二硫键的存在影响其分子展开和延伸性，加入离子盐和亚硫酸盐等还原剂可以剪切分子间或分子内的二硫键，从而提高蛋白质分子表面疏水性和起泡性以及泡稳定性，降低蛋白质的黏度。蛋白胶黏剂的粘接强度取决于分散于水中的能力与极性和非极性基团与木材的相互作用。在天然蛋白质分子中，绝大多数的极性和非极性基团由于来自范得瓦耳斯力、氢键、疏水作用等的作用，粘接作用较差；当水解或提高 pH 值，可以使蛋白质分子分散和展开，极性和非极性基团暴露，能够和木材接触而相互作用，从而提高胶黏剂的粘接强度。胰蛋白酶解时间对改性蛋白胶黏剂性质有着明显的影响。因为蛋白质胶黏剂有一定的愈合时间，胶的流动性控制着胶渗透到木材中的状况。随着酶解时间的延长，粘接强度先上升而后下降，黏度一直下降（先快后慢），当黏度降到一定值，有着最好的粘接强度。热压对木材胶黏剂的性质也有着明显的影响：热压一般用于降低胶黏剂黏度和加快愈合速度；在一定加热压度和加热压间内，由于有更多的极性基团外露，可以提高胶的粘接强度；在太高加热压度和太长加热时间下，由于木材组织结构遭破坏，而能提高粘接强度。

大豆蛋白胶黏剂价格便宜，主要用于制造不完全耐水的胶合板。大豆蛋白中加入钙盐可提高其耐水性。大豆胶用于生产只需有限的耐湿性内层为软木的胶合板。用大豆胶冷压粘接胶合板，在 0.70~1.0 MPa 压力下需 4~12 h；热压粘接胶合板，在 2.0~1.6

MPa 压力和 100~140 °C 温度下需 3~10 min。大豆胶耐水性较差，然而却同酪素胶一样，当干燥时耐水性就提高了。大豆胶如不加入抑制剂，则在潮湿条件下就会生物降解。大豆胶耐热性差，耐久性也不好，所以不能用于户外。

豆粉在水中的简单分散糊的黏结性甚至比小麦粉还差。因此，在制备豆胶时，需要用化学变化等破坏豆蛋白的内部氢键，并将极性的紧密蛋白质分子解散。最有效的处理方法是使豆浆的 pH 值升到约 11.0 或更高。此时豆蛋白分子几乎完全不可逆地解卷，从而释放出其络合与活性结构的全部粘接潜力，尽管在较高 pH 值下蛋白质的水解会损失一部分黏结性。几乎任何碱性物质均可使豆粉至少是部分分散于水中，但要完全分散并达到极限粘接强度，则一般需要用百分之几的强碱，如 NaOH、KOH、磷酸钠或类似的强碱性盐。然而，这些强碱会不可避免地使被粘纤维素材料沾染变色或烧伤。故此，蛋白质的极限粘接强度必然伴随木质接头的沾染而降低。当用于粘接强度较低的材料（如纸张或软木板等）时，可以用弱碱如氢氧化钙、磷酸氢二钠或硼砂分散豆胶，这样制成的豆胶是非沾染性的。向氢氧化钠等强碱分散的豆胶液中加入稍溶性的钙盐或镁盐及氢氧化钙，可以改善豆胶的耐水性和配合时限性。加入百分之几的液体或易溶性硅酸钠和蛋白质变性剂，可以提高保水性和黏度，并延长大多数豆胶的使用寿命。蛋白质变性剂和交联剂在豆胶技术中起着重要作用，例如，二硫化碳、三硫代碳酸乙烯、硫脲、黄原酸钾等硫化物是分散豆蛋白的强交联剂，它们可提高耐水性，通过抗水解而稳定其结构，以及增大黏度。可溶性铜、铬与锌盐也能在较小但有用的程度上起这些作用。环氧化合物，尤其是脂肪族环氧树脂，是碱性豆粉分散液活性非常高的固化剂，但由此产生的胶较贵且难控制。许多甲醛加合物与反应产物（如脲醛树脂）是重要的蛋白质改性剂。它们能使豆蛋白交联或变性，从而提高耐水性，延长使用寿命，改善配合时限性和固化行为以及保水性。一般按干胶质量的 0.1%~1% 在混胶的开始或最后阶段加入。酪蛋白胶、某些丁苯和丁腈胶乳乳液、酚醛胶黏剂等

可同豆胶混合使用，借以改善耐水性、黏性、柔韧性或块固化性等。

从豆粉配制成有用豆胶分几个不同的混合步骤，包括浸润、剪切、消泡、分散以及变性或交联（需要时）。先将水放入调胶机中（冬季用 30℃ 温水），然后边搅拌，边加入豆粉或豆蛋白，加完后搅拌 15 min，每隔 1 min 加一种助剂（水玻璃、石灰乳等），加完后再次搅拌 5~15 min 即可。豆粉用水浸润在接近中性溶液中进行，以便在碱液中分散之前除掉结块。高剪切混合有助于减小结块，并使胶液在混合初期变得较稠较均匀。水一般分批加入（类似于水磨豆浆的过程）。消泡剂在混合早期加入，以防起泡和空气带入等。豆胶的分散是通过加入一种或多种碱性试剂到调匀的豆浆中完成的。特殊组分（如霉菌抑制剂、变性剂、交联剂等）最后加入并在出料前混匀，也可制成干豆粉胶。它的组分中除含有豆粕与消泡剂之外还有部分填料如黏土、坚果粉、木粉等。它们可降低成本并改善工作性能。这类胶适用于软木板层压、纸张层压、矿物聚集粒子粘接以及其他不需很高粘接强度的场合。大豆蛋白胶黏剂典型配方分析见表 7-15。

表 7-15 大豆蛋白胶黏剂典型配方分析

配方组成(质量份)		各组分作用分析
豆粉(粒度 100 目)	100	主要黏附作用
水	300	溶解蛋白质
石灰乳	20	促使蛋白质成胶,提高凝胶速度
氢氧化钠(30%)	20	作用同上
硅酸钠	适量	增加胶液黏度,延长活性期

配方（质量份）

水（15~21℃）	344	硅酸钠	25
豆粉（未烘烤）	97	CS ₂	1.25
消泡剂	3	CCl ₄	0.25
熟石灰	12	片状五氯苯酚	4.25
50% NaOH	14		

配制时将各固体组分先用温水溶解再混匀即可。此胶为典型室内豆胶配方，工作寿命约为 6~10 h，具体看贮存温度。

配方（质量份）

豆粉	38	Vinsol 树脂	15
粉状二羟甲基脲	1	消泡剂	2
膨润土	39	土豆淀粉	5
硼砂	1		

此胶为典型的干豆粉胶，用于软木板层压、纸张层压、矿物聚集粒子粘接以及其他不需很高粘接强度的场合。

配方（质量份）

大豆蛋白	100	硅酸钠（1.38 g/cm ³ ）	25
水	400	35%过氧化钠	15
消石灰	15		

此胶在 1 MPa 压力和常温下放置 24 h 或在 90 ℃下保持 5 min。用此胶粘接桦木剪切强度>5 MPa，但耐水性能稍差。主要用于胶合板制造和木材加工工业。

配方（质量份）

豆粉	50	石灰乳（石灰乳由 40 g 水和氢氧化钙组成）	48
水	150		
硅酸钠	15	氢氧化钠（30%）	8

配方（质量份）

豆粉	50	氢氧化钠（30%）	10
水	140	硅酸钠	20
石灰乳	10		

配方（质量份）

豆粉	100	氢氧化钠（33%）	22
水	250	硅酸钠（40%）	40
石灰乳	10		

配方（质量份）

豆粉	40	氢氧化钠（30%）	23
水	20~80	硅酸钠	18
石灰乳	12		

上述配方将豆粉和水加入调胶桶中搅拌 10 min，搅拌速度 60~80 r/min。再将调好的石灰乳加入调胶桶，搅拌 5 min。加入氢氧化钠溶液，搅拌 3~5 min。加入硅酸钠，继续搅拌 10 min，成胶后 10~20 min 即可使用。价格便宜，单板含水率可达 15%~20%，前两配方为冷压，后两个配方为热压。所生产的胶合板没有臭味，适用于制造食品（如茶叶）的包装材料。

配方（质量份）

血粉（含蛋白 80%）	30	氢氧化钠（7%）	10
豆粉	10	水	110

配方（质量份）

血粉（含蛋白 80%）	40	石灰乳（1：4）	15~18
豆粉	10	水	270~280
氟化钠	2~2.4		

配方（质量份）

血粉（含蛋白 80%）	70	石灰乳（1：4）	45
豆粉	20	水	350~380
氢氧化钠（7%）	5		

上述胶为了提高蛋白胶的耐水性和粘接强度，用豆粉与血粉相混合，制成混合胶。制备时血粉先用 4 倍的 20~25 ℃ 的水浸泡 3 h 以上，使血粉全部溶解（若加氟化钠则应一起浸泡）。开动搅拌器，搅拌速度 20~25 r/min，搅拌均匀，按顺序加入豆粉、氢氧化钠、石灰乳，将所需的水全部加入后继续搅拌 30 min，即可成胶，30 min 后使用。第一配方中的氢氧化钠分两次加入，配胶时加入一半，另一半在使用时加入。

另外，大豆蛋白胶在标签胶中也占有一定的市场份额。近年来随着城乡居民生活水平的不断提高，啤酒工业得到迅速发展，人们对瓶装啤酒的需求量增大，而且在饮用前要求进行冰镇。目前，许多生产厂家使用的一般标签胶，经不起水浸泡（水温是指 15 ℃）的指标要求，因而对耐水标签胶的研制就显得十分迫切。对于标签胶有许多技术指标要求：由于贴标速度快，因此初黏力要强；具有适宜的流动性；具有良好的贮存稳定性；干固后的胶膜富有弹性；胶

液的 pH 值应为 6~8。耐水标签胶还必须经水浸泡（15℃以下>72 h）不脱标，而在热水（65~70℃）中能很快脱去标签才能达到应有的目的。因此，制造耐水标签胶，必须要综合考虑各方面。豆蛋白标签胶除了具有通用水溶性标签胶的一般性能外，最突出的特点是具有良好的稳定性和耐水性。对于以淀粉为基料的标签胶而言，由于淀粉分子吸水膨胀，羟基之间易发生缔合，导致胶液易出现凝胶。特别是淀粉含量超过 12%时，糊化温度在 60℃以上，胶液易出现凝胶，所以该类胶的稳定性将难以得到保证。而对于豆蛋白标签胶，由于脱脂大豆蛋白粉的大量蛋白质成分中约有 80%~90%是水溶性的大豆球蛋白，球蛋白在沸水中都不会发生凝固。此外，蛋白质分子具有高度规则性的紧密排列螺旋结构，其稳定性是靠链内的氢键来维持。若在标签胶中加入适量尿素，将使蛋白质分子解聚，破坏了蛋白质分子的原有氢键，并形成了新的氢键，由于相互间的排斥作用，反而使溶液的稳定性增加。豆蛋白标签胶黏剂经过贴标签干燥以后，蛋白质分子又能恢复肽链的高度规整性的紧密排列，当浸入水中时，胶黏剂层逐渐由表及里吸收水分子，紧密地螺旋结构逐渐松散伸展，变为水溶液，其过程如下：干燥蛋白质的极性部位吸收水分子，由于吸水性较强，发生多层水吸附，这样造成液态水凝聚，蛋白质溶胀；溶胀到一定程度时，蛋白质与水发生溶剂化，这使得蛋白质分散在水中，形成蛋白质溶液。由于蛋白质溶于水的过程与水的温度有关，水温越低，蛋白质吸收水分子到分散、溶解成为溶液的步骤就会变慢，故蛋白质在低温下具有一定的耐水性。如果加入少量的防水增强剂，胶液的耐水性将更能获得保证。反之，水温越高。蛋白质溶解也就越快，标签在热水中就容易脱掉。

配方一（质量份）

水	100	硫脲	4.0
DOB 粉	25.0	聚乙酸乙烯乳液	5.0
PVA（1788）	12.0	50% ZnO	3.0
淀粉磷酸酯	4.0	正丁醇	0.40
小麦面粉	4.0	苯甲酸钠	0.10
尿素	40.0		

先将水与 PVA 混合升温至 100 ℃左右搅拌约 20 min 使其充分溶解，再降温至 60 ℃，加入 DOB 粉（脱脂大豆粉）继续搅拌 30 min，然后加入增稠剂，继续搅拌 20 min。降温至 40 ℃，加入流动剂，继续搅拌 20 min，然后依次加入其他助剂。此胶为一种棕色的啤酒瓶标签胶，pH 值约为 6.5，固含量 45%左右，固化时间为 9s，冷水脱标时间 >48 h，热水脱标时间为 45s。此胶可在六个月内不发生霉变。

配方二（质量份）

水	100	聚乙酸乙烯乳液	7.0
DOB 粉	30.0	50% ZnO	3.5
淀粉磷酸酯	10	正丁醇	0.40
尿素	35.0	苯甲酸钠	0.10
硫脲	7.0		

制备方法同配方一。此胶为一种棕色的啤酒瓶标签胶，pH 值约为 7.0，固含量 45%左右，固化时间为 10s，冷水脱标时间为 48 h，热水脱标时间为 50s。此胶可在六个月内不发生霉变。

配方三（质量份）

水	56.00	双氰胺	2.00
DOB 粉	12.20	聚乙酸乙烯乳液	2.35
PVA (1788)	3.87	50% ZnO	1.17
小麦面粉	4.93	甘油聚氧乙烯醚	0.21
尿素	17.22	苯甲酸钠	0.05

在装有搅拌器的四口烧瓶中，先加入水和聚乙烯醇，升温至 96 ℃溶解 0.5 h，使成为均匀溶液，降温至 60 ℃后加入 DOB 粉，保温搅拌 30 min，再在 60 ℃加入淀粉磷酸酯或小麦面粉，搅拌约 30 min，停止加热。待料液降温至 40 ℃，加入尿素和双氰胺，搅拌溶解均匀后（约 15 min），再加入聚乙酸乙烯乳液和 50%氧化锌水分散液。最后将少许消泡剂、防腐剂一起加入，搅拌均匀，即为成品胶。此胶黏度（20 ℃）达 80 Pa·s，pH 值为 7.0，适合于快速自动贴标机贴标，贴标速度可达 3 万瓶/h，胶泵无需加热。贮存稳定性可达 4 个月以上。本品粘贴商标后，经过 1~2 天的自然干

燥，置于 15℃ 以下的水中浸泡，耐水（脱标）时间达 72 h 以上。当贴标玻璃瓶浸入 65℃ 以上的热水中，1 min 左右就会很容易脱掉。

配方四（质量份）

水	54.00	聚乙酸乙烯乳液	3.60
DOB 粉	15.80	50% ZnO	1.80
淀粉磷酸酯	4.70	甘油聚氧乙烯醚	0.21
尿素	16.64	苯甲酸钠	0.05
双氰胺	3.30		

制备方法同配方三。此胶黏度（20℃）达 90 Pa·s，pH 值为 6.5，其他性能指标同配方三。

由于环保问题的重视，全国于 2000 年禁止生产和销售聚苯乙烯泡沫快餐盒，取而代之的为可降解的一次性快餐盒。一次性可降解快餐盒所用材料为：可降解塑料、纸浆、淀粉、植物纤维。就降解速度来看，可降解塑料最慢，一般为半年以上，后三者为 1~3 个月；就价格看，植物纤维快餐盒与聚苯乙烯泡沫快餐盒接近。由于我国是农业大国，植物纤维量很大，用其制成的快餐盒可望取代聚苯乙烯泡沫快餐盒。就目前应用于植物纤维快餐盒的黏结剂来看，淀粉、明胶、聚乙烯醇粘接植物纤维，模压成型时需要高温和高压，这样制成的快餐盒很重，这是因为这三种胶黏剂不是热固性的；而脲醛是热固性的，但脲醛中游离的甲醛对人体有害，并且它是不可降解的，因此脲醛的应用受到限制。大豆分离蛋白是以大豆为原料经过加工制成的，大豆分离蛋白等电点 4.5~5。它具有以下特点：①无溶胶-凝胶转变温度；②价格较低，与聚乙烯醇相当；③在 120℃ 以上，大豆分离蛋白发生交联，形成热固性。生物可降解和良好初黏性是蛋白胶黏剂的特点。聚乙烯醇是一种广泛应用于黏结剂行业的原料，它的一个独特的优点是生物降解性，将大豆分离蛋白与聚乙烯醇复合，可得到完全生物降解的胶黏剂。白乳胶（又名聚乙酸乙烯乳液，聚乙酸乙烯不能降解，聚乙烯醇是它的保护胶体）广泛应用于木材加工业，将它与大豆分离蛋白复合，可得

到多种性能的胶黏剂。赵科等^[33]研究了大豆蛋白与聚乙烯醇或白乳胶复配成胶的性能。大豆蛋白-聚乙烯醇复配胶工艺过程如下：加热溶解聚乙烯醇，降温至一定温度加入大豆分离蛋白，调节 pH 值至 8~9。然后加入其他助剂，搅拌均匀即可。大豆蛋白-白乳胶复配胶的制备与其类似，只没有聚乙烯醇溶解过程。研究表明：① 9.2% 的大豆分离蛋白胶在初黏力方面超过 10% 的聚乙烯醇胶和 33% 的白乳胶；② 大豆分离蛋白-聚乙烯醇复合胶黏剂的初黏力与大豆分离蛋白所占比例相关，且与添加量相关，最佳配方复合胶黏剂的初黏力大于 9.2% 的大豆分离蛋白胶；③ 白乳胶加入占总量 1.58/100 ml 大豆分离蛋白和 10 ml/100 ml 的水后，初黏力性能大幅度提高，而最终粘接强度与白乳胶相同，因而是一种各项力学性能比较均衡的胶黏剂；④ 大豆分离蛋白复合胶黏剂初黏力与大豆分离蛋白含量正相关，最终粘接强度与胶液固含量正相关。

此外，豆蛋白胶除了可用作木质或纸张的胶黏剂，还可用作纸张上浆剂和涂层胶黏剂、乳化剂、水性漆等。它们的成本和性能与酪蛋白胶相似。

(2) 酪蛋白胶黏剂^[34~41]

酪蛋白的应用历史十分悠久。早在古埃及，人们就已认识到酪蛋白凝乳的黏附性。在古文物中以及文艺复兴时期那些无价的油画托架和画框中所用的胶黏剂已被鉴定为酪蛋白凝乳。早期应用中是将湿凝乳与石灰混合使用。瑞士和德国在 19 世纪早期就已供应酪蛋白胶黏剂。100 年之后，固体酪蛋白、石灰和钠盐的混合物获得专利。这是最初的使用便利的固体酪蛋白胶混合物，在用时加到水中即可。酪蛋白曾在一段时间内广泛用于需要采取耐水性措施的家具和胶合板的木材胶黏剂，后来也被合成树脂所代替。但目前酪蛋白仍然作为木材胶黏剂、保护胶体、皮革涂饰剂、纸张颜料的粘料、金属箔层压剂、标签膏状胶黏剂等方面。酪素胶的优点是无毒、抗震性好，可以在低温 ($\geq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下操作和固化，粘接强度较好。主要缺点是耐水性、抗腐性差，配制不便，固化时间稍长。

酪蛋白胶黏剂主要有三类：①耐水酪蛋白-石灰胶，这种耐水

酪蛋白胶能随着酪蛋白酸钠逐渐转变成酪蛋白酸钙而固化成凝胶；②酪蛋白共混胶，主要指酪蛋白同其他蛋白质，如血清蛋白和豆蛋白，以及石灰-卤化钠等化学品的配合胶；③无石灰酪蛋白胶黏剂。它们的溶液不涉及石灰，可用作非木材类被粘物的胶黏剂。前两类酪蛋白胶主要用于木材加工业，包括废旧木料层压、胶合板、无缝门窗以及橱柜等装配胶。无石灰酪蛋白胶黏剂可用于铝箔-纸的层压、标签糊及其他纸类和非纸材的粘接。

皮革鞣制、染色、加脂、干燥以后，必须根据产品进行整饰，其主要目的是修饰革面缺陷，使成革色泽美观，改善耐水、耐摩擦性能使之不易沾污，提高成品革的等级等。用于皮革整饰的涂饰剂要求与皮革有良好的黏着力和延伸率，整饰后的皮革丰满有弹性、柔软，并能耐干湿摩擦、耐撞击、耐热、耐寒、耐老化等性能。酪素是皮革涂饰中应用最广的主要成膜剂之一。酪素与革面黏合力强，形成的涂层光泽柔和、手感好，防油、耐有机溶剂、耐高温熨烫不粘板、耐打光，可以保持皮革独特的卫生性能和自然的粒面花纹，在全粒面革特别是打光革生产中，它是重要的涂饰材料，在修面革生产中也常常被用作成膜剂、防粘剂和光亮剂等。但酪素作为涂饰剂使用时具有成膜发硬、平滑性差、无延伸性、易断裂、吸湿性强、不耐湿擦、皮革易生霉等缺陷。酪素涂层不耐湿擦、挠曲性较差、易生霉是由其自身结构决定的。酪素分子中含有较多的巯基，羟基、羧基、氨基、亚氨基等亲水极性基，吸湿性大，导致涂层防水性差、不耐湿擦；同时，酪素分子链的活性基之间存在着大量氢键和其他次价键使得其分子主链的柔顺性和肽链间的相对滑动性较差，造成薄膜脆硬、延伸性小、受弯折时易出现断裂现象。

为了能够使酪素保持其涂饰的优良性能，改善其涂饰缺陷，从20世纪60年代起有关的研究人员就开始了酪素改性的研究工作，收到了较好的成效。目前改性酪素涂饰剂已形成定型产品并在皮革工业生产中广泛应用。常用的改性有两类：物理改性和化学改性。

物理改性由于对酪素的分子结构没有改变，其涂层的吸湿性大、延伸性小、不耐曲折等缺点并未改变，只不过是补充了一部分

其他添加物质的性质而已。因此，物理改性不能明显地改善酪素涂饰的性质。用酪素进行涂饰时，浆料中加入少量某些物质或将酪素与某些物质配合使用，以缓解和减轻涂层的脆性和吸湿性。一般的方法有加润湿增韧剂、与丙烯酸树脂混合使用、与漆片混合使用、加防水性物质等。在酪素液中加入一定量的硫酸化蓖麻油、甘油等润湿增韧剂，对涂层的脆性有一定的缓解作用，但这些润湿增韧物质都具有较强的吸湿性和消光性，严重影响涂层的耐湿接性能和光泽；酪素与丙烯酸树脂混合使用，对改善涂层的耐湿接性和脆性有一定的作用，但远远达不到所需要的效果，特别是在全粒面革的涂饰中不宜多用丙烯酸树脂，涂层的耐湿擦性、耐挠曲性较差就成为非常突出的问题；在酪素液中加入少量漆片或在酪素涂层上再涂一层漆片液，可以提高涂层的防水性和光泽，但漆片薄膜又脆又硬，使涂层的脆性有增无减；在酪素液中加入某些防水性物质，例如有机硅、蜡等，可能会有一定的防水效果，但这些物质都极难溶于水，使用时需事先配成乳液，给操作带来很大不便，而且这些物质一般都不含极性基，与革面无结合力，容易从革面上脱落下来，很难在皮革的长期使用过程中发挥作用。

最简单的化学改性方法就是用甲醛固定酪素，封闭酪素分子中的氨基，降低其亲水性。目前常用的是通过接枝共聚法。接枝共聚物的主要特点是：它一方面能保持母体（酪素）原有的某些宝贵性能；另一方面又能从接枝组分中获得新的性质，即获得了所接枝的单体聚合物的性能。如果在酪素分子主链中接入某些疏水性大、柔顺性好的分子链，改变酪素原有的分子结构，就可以改善其性质。引入疏水侧链和活性基，可以加强酪素的疏水性和与革面的结合力，同时也封闭了酪素分子中的某些极性基，降低其亲水性，从而使酪素涂层在承受湿布摩擦时不易脱色，耐湿擦性能得以改善。引入新的分子侧链，加大了酪素分子肽链间的间隙，削弱或破坏了其分子主链间的大量氢键和次价键，增大了多肽链间的相对滑动性，使涂层的延伸性提高；同时接上去的新分子链一般为柔性链，在其牵引下，酪素分子主链的柔顺性增加，脆性减弱，使得酪素涂层在

受挠曲时不易出现散光裂浆，耐挠曲性能增强。在酪素分子链中接上其他分子侧链，使酪素蛋白质性质发生一定程度的改变，其营养性下降，同时还可以选择具有较强杀菌作用的单体或聚合物作为接枝物质，以增强酪素的耐细菌腐败作用。可用于酪素接枝改性的单体很多，例如环氧乙烷、氯乙烯、丁二烯、氯丁二烯、苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、己内酰胺等不饱和单体，可根据所要得到的改性酪素性质进行选择。一般要求改性单体的聚合物具有良好的疏水性和柔顺性。如丙烯酸丁酯接枝链可以降低脆性、提高韧性；甲基丙烯酸甲酯接枝侧链可以改善黏着力、柔曲性、延伸性及光泽、耐光耐老化性；苯乙烯接枝侧链可以改善耐水性、黏性等。不同的接枝侧链表现出的性能不同，可以通过调节所用单体相互间的配比达到改善接枝共聚物的综合性能的目的。值得一提的是丙烯腈是一种较好的酪素接枝改性单体。腈基有较强的杀菌作用，有利于改性酪素的防腐；同时接枝共聚物的腈基，在高温作用下（如涂层在较高温度下被熨烫时），可形成三氮杂苯化合物或萘啶，将酪素分子中相邻的几个肽链连接成稳定的网状结构，加强了涂层与革面的结合，从而使得涂层的耐打光性、耐高温熨烫性、耐湿擦性、防腐性等性能优良。丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯形成的聚合物疏水性强，柔性较好，且带有极性羰基，对破坏或削弱酪素分子中的次价键、加强涂层与革面的结合有利，用于酪素改性也有较好的效果。乳化剂多选用阴离子或非离子表面活性剂，依照改性酪素使用时的条件而定。引发剂一般选用水溶性好的氧化剂，例如 H_2O_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等。初步研究成果认为 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Na_2SO_3 氧化还原引发系统用于酪素接枝改性反应效果较佳，这个系统可以在较低温度下引发接枝反应，单体接枝转化率高，共聚转化率低，且歧化反应产物少。

明胶和酪素一样均为动物性蛋白质高分子化合物。明胶是动物性胶原蛋白裂解产物，而皮革的主要成分是皮胶原蛋白，明胶与皮革分子构成较为接近，而且明胶具有较好黏着力和成膜性，因而将

明胶用于皮革涂饰是可行的。但明胶因其分子结构的性质决定了其直接用于皮革时，性能上存在着缺陷，如成膜较脆、弹性差、耐热性延伸性差、不耐湿擦等。为了使明胶具有较好的涂饰性能，需对其性能加以改善即明胶改性。明胶改性的研究工作从20世纪50年代就开始了，近年来国内的研究工作亦有很多报道。宁红梅利用明胶改性酪素方法如下：称取酪素-明胶混合物20 g于一装有通氮装置、温度计、回流冷凝器及搅拌的四口瓶中，加入140 ml水浸泡0.5 h；开动搅拌同时逐步升温滴加40 ml 5%三乙醇胺，控制温度在55~60℃之间，待酪素-明胶完全溶解后继续搅拌1 h左右；通入氮气，加入乳化剂2 ml，单体混合物10.0 g在55~60℃下乳化0.5 h，加入0.2 g过硫酸钾进行接枝共聚，搅拌1 h，加入0.12 g NaHSO₃，保持反应温度在55~60℃之间继续搅拌2 h，停止通氮和搅拌，取出反应瓶，将接枝共聚产物移入洁净容器中。也有人采用羟甲基丙烯酸树脂或多元树脂对酪素进行改性应用。

配方^[42]

干酪素	100.0 g	丙烯酸异辛酯	4.2 g
硼砂	20.0 g	过硫酸钠	1.5 g
十二烷基硫酸钠	1.5 g	苯酚	适量
丙烯腈	15.1 g	去离子水	570.0 g
苯乙烯	22.7 g		

将570.0 g水投入三颈瓶中，升温至75~80℃，投入干酪素，在搅拌下溶胀30 min，然后加入硼砂，搅拌至干酪素被溶解完全。再将溶解好的酪素溶液降温至40℃以下，投入乳化剂十二烷基硫酸钠，并搅拌至溶解完全再加入丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸异辛酯三种改性单体，乳化20~30 min。加入溶解好的引发剂（10%）1.0 g，搅拌混合10 min。加热升温，当温度升至65℃后，应控制好温度上升速率，继续升温至78~80℃，并在该温度下反应120 min，然后在10~15 min补入0.5 g引发剂（10%），升温至83~85℃，继续反应90 min。反应结束后，降温至45℃以下，加入苯酚（提前用热水溶解），搅拌10 min，然后出料即可。本品为淡黄色半透

明黏稠液体，固含量为 $22 \pm 1\%$ ，10%水溶液 pH 值为 7.0~8.0，贮存期为 6 个月。

配方^[43]

黑色揩光浆	50 g	甘油	2.5 g
CAAS 改性酪素（固含量 10%）	50 g	硫酸化蓖麻油	2.5 g
聚丙烯酸树脂软 1	6 g	加水稀释至 1000 g	
10% 粒子元青液	10 g	固定剂（甲醛）：水 = 1 : 3	

本品用于黑色黄牛正面革涂饰中的顶层浆。

下面为用于黄牛磨面坯革的一组浆料配方。

底浆配方（份）

黑色颜料膏	1	软 1 树脂	1.1
CAAS-2（固含量 10%）	0.25	软 2 树脂	1.2
粒子元青液（10%）	1	水	1.3

中层浆配方（份）

黑色颜料膏	1	软 1 树脂	1.2
CAAS-2	1	中 1 树脂	1.2
粒子元青液（10%）	0.25	水	2

光亮层浆配方（份）

树脂清光 RF	1	10% 漆片液	0.03
CAAS-2	2	水	1
10% 蜡液	0.05		

酪蛋白胶黏剂是生产铜板纸的重要胶黏剂之一。一般涂布用的干酪素多用碱溶解，溶解干酪素的碱品种对涂料纸的性能有一定的影响。干酪素用于纸张涂布时，具有以下优点：①流动性好；②抗水及抗油性好；③容易分散和保留；④无色无味，色泽吸收性强，能生成较强的膜；⑤优良的保水性，对颜料具有高吸附强度，对纸基黏合性好；⑥压光后性能良好，优良的油墨覆盖能力。其缺点是：可使颜料絮聚，当配制成的混合液不立即使用或搅拌时，干酪素就会发生腐烂和泡沫，黏度增加，由于它存在过量有机物，通过细菌降解而使纸张产生臭味。

酪蛋白通常与一种胶乳混用，比如与苯乙烯-丁二烯，丁二烯-丙烯腈或丙烯酸乳液混用。酪蛋白涂料为牛顿性流体，不过这些性能由于加入胶乳及制备过程而受到影响。为了防止酪蛋白溶液加入时发生颜料的絮凝作用，一般先将颜料碱化，并将第一批溶液缓慢加入。有时酪蛋白与纸板和纸箱板涂料黏料所用的淀粉混用，这时，熬炼的温度需提高到能使淀粉糊化，一般达 71℃就足够了。此温度下对于酪蛋白还是合适的。

用于纸张涂料的酪蛋白的量是按 100 份固体黏土中所含固体黏料份数来计算的。通常用量为 16%~20%。改变酪蛋白对胶乳的比例可以得到所要求的涂料性能。由于过大的剪切力会使胶乳起泡及造成机械破乳，故胶乳应在酪蛋白之后加入。当所用乳胶是 SBR 时，增加酪蛋白用量和减少 SBR 用量均生成高黏度低固含量的产物。反之，则对涂料制备过程有利。胶乳与酪蛋白之比增加可使固含量较高。而高固含量涂料可使涂层质量增加。不同的胶乳及不同的胶乳/酪蛋白比会产生不同黏度、不同流变性及黏性的产品。SBR 胶乳赋予含颜料的酪蛋白涂料以优良的性能，可改善涂层的光泽度、展开性和耐水性。

配方（质量比）

SBR 胶乳	8.0	水	适量
酪蛋白	8.0		

上面组分混合后与二氧化钛按 94/6 的比例混合即可。此胶为典型的纸张涂料配方。SBR 与酪蛋白之比为 50:50，可用在两种涂布机上。使用多辊涂布机时，应加水调节到总固含量为 50%~55%。而用气刀刮涂机时，固含量应调节到 40%~45%。

单一聚合物乳液存在一些不足，如耐水、耐热、耐老化性能较差，限制了聚合物乳液的应用。近年来，聚合物合金（又称为聚合共混物）技术日益受到人们的重视，得到了迅速发展。所谓聚合物合金，就是将两种或两种以上的聚合物以一定的形式组合起来，形成不同于原组分聚集态结构的新材料，其特点在于可通过已有的聚合物进行共混改性，不仅可以获得各组分性能互补的优异新材料，

而且通过复合效应可得到原组分不具有的性能，并可根据需要进行配方设计。聚氨酯对金属和非金属材料有较强的黏结力和优异的耐低温性能，羧基丁苯耐水性好，干酪素是优良的天然胶黏剂。王世泰等根据聚合物合金理论，将聚氨酯、干酪素与羧基丁苯共混改性，试制得一种成本较低、粘接强度大的胶黏剂。该胶黏剂采用分步加料法，加料方式按一定顺序，三组分中的后两种组分各用 20 min 加完，最后加入防腐剂（0.2%~0.3%）。电动搅拌，水浴恒温（55℃）1 h，用蒸馏水调总固含量为 30%（固含量小于 30% 的，不需调）。将该胶黏剂用于纸张涂布，其主要技术指标如白度、平滑度、印刷表面强度均优于其他类胶涂布指标。并考察了各因素变化对黏结强度的影响，研究发现，PU 的存在使纸张涂层的流平性变差，从而影响了平滑度，可加入流变助剂提高涂层压光后的平滑度。此法所制得胶黏剂制造过程无污染、使用方便、稳定性较好，应用范围较广，并利用聚合物共混改性技术制备复合胶黏剂，生产工艺简单，可根据要求进行设计。用作涂布纸涂料胶黏剂用量少，性能好，经济效益明显。

水基胶黏剂是指基料溶解分散在水中的高分子物质形成的胶黏剂，因其具有无毒不污染、价格低、贮运安全、符合环保和节能的要求等固有特点，是今后胶黏剂发展的方向之一。但一般的水基胶具有初始粘接力小，耐水性差，固含量低等缺点，不适应某些流水线生产中的机械高速粘接，例如，啤酒生产线的商标高速粘贴以及卷烟生产线上的大量高速包装等。随着我国啤酒工业的迅速发展，各啤酒生产厂家为了扩大生产量和提高产品档次，逐渐引进国外先进的包装生产线，不仅贴标机速由原来的几千瓶/h 提高到几万瓶/h，而且纷纷采用铝箔或锡箔作封口标即为现流行的“金啤”包装。原来贴标用贴标胶已不能满足使用要求。曾小君等^[44,45]对超高速酪蛋白商标胶的制备工艺进行了研究。将一定量的干酪素、尿素、淀粉加入碱性水溶液中，充分溶胀后升温至一定温度搅拌下使干酪素完全溶解，然后加入一定的耐水性提高剂、交联剂以及相应的消泡剂、防腐剂等复合助剂，通过控制交联剂和碱的用量制得所

需黏度的酪蛋白商标胶。所制得的胶为白色均匀黏稠液体，固含量约为 $40\% \pm 2\%$ ，pH 值为 $7.5 \sim 8.5$ ，黏度为 $38000 \sim 60000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，耐水性 $\geq 72 \text{ h}$ ，在 70°C ， $5\% \text{ NaOH}$ 溶液中易洗除，贮存期 > 6 个月。中试产品进行对比贴标试验（与德国汉高公司同类产品对比），并对各因素进行了研究。试验结果表明，该产品具有黏度大，初黏力好，标签涂胶后经瞬间施压不剥落，不翘曲，干燥速度快，耐水性好（冷藏过程中无商标起皱、脱标现象）以及回收清洗商标容易等特点。另外用聚乙烯醇、聚丙烯酰胺和淀粉对酪素进行改性，以使其适合于高速贴标机。在装有电动搅拌器和回流冷凝器的四口烧瓶中加入聚乙烯醇 22 份，2 份聚丙烯酰胺及 172.4 份水，搅拌升温至 $94 \sim 95^\circ\text{C}$ 保温，使聚乙烯醇和聚丙烯酰胺完全溶解。然后降温至 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，慢慢加入玉米淀粉 20 份，干酪素 10 份，尿素 5.6 份，磷酸钠 1 份和 50 份水使之保温反应瓶中，然后加入 0.5 份交联剂和 10 份水于反应瓶中，使之保温反应 1 h，再加入防腐剂苯甲酸 0.5 份，搅拌均匀，滴加氢氧化钠液（0.4 份加 10 份水）调 pH 值在 $7 \sim 7.5$ ，搅拌 $5 \sim 10 \text{ min}$ ，再用 pH 试纸测产品 pH 值，如维持在 $7 \sim 7.5$ ，则制得改性酪蛋白标签胶产品。此胶为乳白色黏稠状液体，具有一定的流动性，固含量约为 20% ，黏度 $> 72000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。此胶放入冰箱（ $0 \sim 5^\circ\text{C}$ ）24 h，无冻结现象，室温放置后可恢复原状。贮存半年无明显干缩现象。其他性能指标同前述的类似。

配方（质量比）

干酪素	20~25	防腐剂	0.3~0.5
尿素	20~23	消泡剂	0.5
淀粉	1.5~3.0	添加剂 A	2.5~3.0
固化剂 A	0.8~1.2	水	47~56

此胶为淡黄色黏稠胶体，具有一定的流动性。固含量为 $50\% \pm 2\%$ ，pH 值为 $7.5 \sim 8.8$ ，黏度 $> 100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ），固化时间为 30s， $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 水中浸泡 30 h，标签不掉。在冰箱冷藏室里放置 36 h 后，室温解冻黏度不变。贮存期为 36 个月。

配比 (质量份)^[46]

干酪素	80~100	去离子水	200~300
尿素	60~90	消泡剂	2~5
聚乙烯醇	5~10	浓氨水	适量
丁苯胶乳	20~60	防腐防霉剂	适量
淀粉	20~50		

此胶为乳白色黏稠胶状物，常温下有一定流动性。黏度（25℃）为 10000 mPa·s，固含量为 48%±2%，pH 值为 8.0~8.5，贮存期为一年左右。瞬间固着，常温下 5~10 h 完全干燥。具有上胶操作性能稳定；瞬间粘接性与初黏力提高，无掉标现象；成本较低；温度对产品的性能影响较小的特点。

配方 (质量比)^[47]

干酪素	16	硼砂	2
尿素	4	氨水	适量
聚丙烯酰胺	8	水	50
玉米淀粉	20		

将一定量的干酪素、水、硼砂置于反应釜中，加热搅拌，使干酪素溶解成均匀的溶液。将尿素、聚丙烯酰胺加入溶液中继续溶解，搅拌约 0.5 h 以后，加入淀粉搅拌，并在 80℃ 加热糊化为均匀黏稠状溶液。降温，加氨水调 pH 值为 8 左右即可出料。本品为微黄色透明黏稠液，具有流动性，黏度（25℃）30000~50000 mPa·s，固含量为 48%±2%，干燥速度为 8~10s，pH 值为 8.2，贮存期大于六个月。此胶黏剂黏度稳定、上胶均匀、初黏性好、干燥速度快、不拉丝、不掉标、不起皱、耐冷藏、回收清洗标签容易，适宜于 36000 瓶/h 以上啤酒生产线粘贴标签使用。

酪素胶是非结构性胶黏剂，还有一个大的用途是粘接木材、棉布和硬纸，在木器加工中，用于室内大型木结构件的层压，也用作一般的室内木器加工，包括家具。用酪素胶粘接的洋榆和水曲柳的标准试样，其剪切强度不低于 10 MPa。把耐水性试样放在 15~20℃ 的水中、浸泡 24 h 后，其粘接强度不低于 7 MPa。酪素胶的一般配制方法是：将定量的水分成三份。一份用于浸泡酪素，使其溶

胀；一份和氢氧化钙混合，调成石灰乳；另一份水用于溶解氢氧化钠。在使用前将上述三种成分混合配制成胶液。配制用水的温度以20~25℃为宜。水温低，溶解性差，配制不当会产生硬块，此时应用40目筛过滤后使用。用酪素配制胶黏剂时，一般是将其溶于稀碱溶液即可。常用的碱有硼砂、硅酸钠、碳酸钠、氨水、石灰水等，用量为5%~15%。在同样的碱度下，使用硅酸钠比使用其他钠盐配制胶液活性期长。为改善酪素胶黏剂的抗霉性，常常加入一些甲醛、苯酚等。为提高胶的耐水性，可以在配制的最后，把耐水增强剂氯化铜或硫酸铜2~3g，用少量水溶解后加入胶液中。虽然酪素胶比水基胶黏剂耐温度变化和湿气，但也不能在户外使用。酪素胶耐干热可达70℃，但在潮湿条件下粘接强度降低，且易于发生生物破坏，加入氯代苯酚可减小破坏趋势。酪素胶常与胶乳和二醛淀粉等配合，以改善其耐久性。酪素胶一般耐有机溶剂性良好。

配方（质量份）

酪素	100.0	明矾	11.0
硼砂	10.0	水	4~5

配方（质量份）

酪素	100.0	硅酸钠（1.26 g/cm ³ ）	
生石灰（200目）	27.0		15~20.0
氟化钠	12.0	水	300~310
硫酸铜	0.5		

先将干酪素放入水中浸泡24h，加入氟化钠和硫酸铜后搅拌10~20min，再加生石灰搅10~20min，最后加硅酸钠再搅10~15min，搅匀即可。本品适合非金属材料粘接，可用于木材和胶合板粘接。粘接后放在0.25~0.55MPa压力和室温条件下固化24h或在50~70℃下固化1h。用此胶粘接木材剪切强度>5MPa。

配方（质量份）

干酪素	100.0	硫酸铜	0.5
生石灰	27.0	水泥（425#）	105.0
氟化钠	12.0	水	310~350

水泥最后加入，在加压下一天固化。此胶使用方便，强度高，

但不耐水。适合纸板、木材粘接。

配方（质量份）

干酪素	75.0	氟化钠	2.2
生石灰	13.5	液体石蜡	1.1
氢氧化钠	8.2	水	180.0

本品为耐水酪素胶。配制时将水分成三等份，分别溶解氢氧化钙、氢氧化钠和浸泡酪素使其溶胀，先把溶解的氢氧化钙加入溶胀的酪素中不断搅拌，接着再把氢氧化钠加入其中继续搅拌使其溶解。最后加入氟化钠和液体石蜡，搅拌均匀即得黏稠胶液，放置数分钟即可使用。常温干燥。适合纸张、纸板、木材粘接。

组成及配比（质量份）

甲 干酪素	100	水	200
水	200	丙 水玻璃	70
乙 氧化钙	20~30		

将干酪素放在水中浸泡 24 h，然后在搅拌下加入乙组分和丙组分。粘接后使之在 0.25~0.5 MPa 压力及室温下固化 24 h。用此胶粘接木材，其剪切强度 >2 MPa。可用于木材和胶合板粘接。

配方（质量份）

粉状酪素	100.0	自来水	210.0
------	-------	-----	-------

搅溶成胶，当天用完。适合绒、织物与木材粘接。

配方（质量份）

酪素	100.0	氨水（20%）	17.0
水	200.0	热水	350.0

为防止胶黏剂中强碱物质对粘接面的腐蚀破坏作用，最好是采用弱碱性盐的水溶液来溶解酪素，本配方的酪素胶就是用碱性较弱的氨水溶解的，以甲醛作耐水增强剂。将酪素用水浸泡 3~4 h，待其溶胀后加氨水搅拌，使其溶解。在使用前加 350 份的热水。涂胶时首先用 4% 的甲醛溶液涂刷粘接件的粘接面，然后涂胶进行粘接。甲醛溶液的浓度不宜过高，否则，涂胶后固化过快，会使粘接操作变得困难。本配方由于甲醛酪素形成桥键结构，所以具有一定耐水性。本品在 0.2~1.5 MPa 压力下，常温 24 h 固化。也可在

300℃以内加热固化。固化的最低温度不能低于零。该胶为耐水性脲素胶。其优点：无毒、抗震性好，粘接强度较好，但抗腐蚀性差。主要用于粘接木材、皮革、棉布和纸板。

配方（质量份）

脲素	100.0	硫酸铜	0.5
水	400~500	氟化钠	12.0
氢氧化钙（200目）	27.0	煤油	2.0

将20~25℃的水注入容器中，将粉末状脲素等各组分，缓缓加入并不断搅拌，经40~50 min，清除表面泡沫即可应用。配方中各组分的作用：氟化钠（NaF）的水溶液呈弱碱性，故用它溶解脲素。氢氧化钙细粉应能通过50孔/cm²的筛子，它能溶解脲素并能增强耐水性。硫酸铜用以增强粘接层的耐水性，有一定的杀菌能力，它不会减少胶液活性期。煤油能够防止脲素胶粘接层潮解。固化条件，使用范围同配方*中所述。该胶有更强的耐水性。防潮解及抗腐蚀性。

配方（质量份）

黏土	100.0	脲素	10.0
水泥（425#）	10.0	聚乙烯醇	适量
烧石膏	20.0		

在1 kg上述物加300 g水，呈膏状。本品富有防水，耐热和粘接性。

配方（质量份）

干脲素	50	苏打	25
熟石灰	15	水玻璃	20

将干脲素用水浸泡24 h，再隔水加热至熔化，然后加入其他成分调匀。粘接后使之在室温下固化。用该胶粘接陶瓷，剪切强度为3.5 MPa。可用于陶瓷、玻璃和木材等材料粘接。

配方（质量份）

干脲素	100	硫酸铜	0.5
消石灰	27	水泥	105
氟化钠	12	水	310~350

将干酪素用水浸泡 24 h，然后加入氟化钠、硫酸铜，搅拌 10~20 min 后，最后加入消石灰和水泥再搅匀。粘接后使之在 0.25~0.5 MPa 压力和室温下固化。用此胶粘接木材，剪切强度 >5 MPa。主要用于木材和胶合板粘接。

配方（质量份）

熟亚麻仁油	50	明矾	3~5
蓖麻油	50	冰糖浆	250
干酪素	50~100	糊精	12~15

先将干酪素、熟亚麻仁油和蓖麻油进行混合后，用水浴加热，然后在搅拌下加入明矾溶液。冷却弃去乳状物，最后加入糖浆和糊精。常温下触压固化。用此胶粘接木材，剪切强度 >5 MPa，粘接铁，剪切强度 >8 MPa。它主要用于木材、金属、陶瓷和玻璃材料等的粘接。

配方（质量份）

酪素	100	水	250~500
硼砂	20		

配制时先用定量水的一半浸泡酪素，使其完全溶胀，将硼砂溶于剩余的一半水中，然后与酪素混合搅拌均匀，即得糊状酪素胶。此配方不耐水，可用于一般粘接。

配方（质量份）

酪素	100	单宁酸钙	10
----	-----	------	----

本品为固体粉末状。此胶粉是由单宁酸钙细粉与酪素细粉混合构成的。使用时用水等溶剂调成糊状，用于粘接木材和纸张等物件。此胶能溶于水、石油产品及二硫化碳等。

参 考 文 献

- 1 阎隆飞，孙之荣主编. 蛋白质分子结构. 北京：清华大学出版社，1999
- 2 陶慰孙，李帷，姜涌明编著. 蛋白质分子基础（第二版）. 北京：高等教育出版社，1995
- 3 周海梦，王洪睿编著. 蛋白质化学修饰. 北京：清华大学出版社，1998
- 4 夏其昌. 蛋白质化学研究技术与进展. 北京：科学出版社，1997

- 5 G. 诺顿著. 植物蛋白. 殷蔚英, 殷蔚薰译. 北京: 科学出版社, 1983
- 6 高鸿宾主编. 有机化学. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1999
- 7 尤瑜敏. 大豆蛋白的功能特性及其在食品行业中的应用. 食品研究与开发, 1993, (2): 1
- 8 汪京. 大豆蛋白在食品工业中的应用. 肉类工业, 1995, (7): 43
- 9 王凤翼. 大豆蛋白质的变性. 肉类工业, 1995, (9): 45
- 10 王洪武, 何亚东, 林炳鉴. 大豆蛋白质流变性能的研究. 中国塑料, 2002, 16 (3): 40
- 11 唐雪梅, 王宇峰, 唐振茂. 大豆的生化特性及其深加工. 粮油食品科技, 2002, 10 (1): 42
- 12 刘大川, 苏望懿编著. 食用植物油与植物蛋白. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 13 王凤翼. 新大豆蛋白食品开发 (七). 肉类工业, 1995, (10): 45
- 14 黄纪念, 刘景顺, 薛丹. 大豆蛋白的功能特性及其改性动向. 食品工业, 1997, (3): 8
- 15 李川, 蒋和体, 曾凡坤. 大豆蛋白改性. 食品科技, 2000, (3): 22
- 16 李书国, 陈辉, 庄玉婷. 大豆蛋白改性修饰技术研究. 粮食与油脂, 2000, (1): 26
- 17 顾玉兴, 华欲飞. 醇法大豆浓缩蛋白制取工艺的优选. 食品科技, 1997 (6): 15
- 18 金世琳. 乳品生物化学 (下册). 北京: 轻工业出版社, 1988
- 19 张建忠, 邱一心. 酪蛋白和酪蛋白制品的开发. 中国乳品工业, 1998, 26 (6): 31
- 20 李晓晖. 牛乳中酪蛋白的结构特性及其应用. 食品工业, 2002, (1): 29
- 21 余焕玲, 晏萍, 阚健全. 酪蛋白改性. 广州食品工业科技, 2001, 17 (1): 85
- 22 周莉, 马文雁, 叶锐钧等. 酪蛋白接枝聚合改性的研究. 深圳大学学报 (理工版), 1993, 10 (3~4): 65
- 23 郭本恒. 乳酪蛋白的生产及其应用. 食品工业, 1993 (1): 33
- 24 毛棣辉, 王光梅. 从糠饼中分离干酪素. 湖南师范大学自然科学学报, 1990, 13 (2): 137
- 25 黄江, 张学勤. 从豆饼中提取干酪素的研究. 黑河科技, 1995 (4): 26
- 26 翟海潮, 李印柏, 林新松等编著. 实用胶粘剂配方手册: 研制·生产·应用. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 27 刘彦明, 冯铁臣, 石巧真. 标签胶的研制. 信阳师范学院学报 (自然科学版), 1995, 8 (4): 401
- 28 陈昌文, 臧国贤. 豆蛋白标签粘合剂的制备. 粘接, 1992, 13 (3): 11
- 29 黄曼, 卞科. 大豆蛋白在工业上的开发利用及理化改性研究进展. 郑州工程学院学报, 2002, 23 (1): 61
- 30 王业东, 卞科. 一种新兴的绿色胶粘剂——浅谈改性植物蛋白基木材胶粘剂. 化学

与粘合, 2003, (4): 179

- 31 翟怀凤, 李东光编著. 实用木材粘合剂生产与检验. 北京: 金盾出版社, 1995
- 32 关长参编著. 木材胶粘剂. 北京: 科学出版社, 1984
- 33 赵科, 郝许峰, 刘大壮. 大豆分离蛋白复合胶粘剂研制. 郑州工业大学学报, 2000, 21 (1): 15
- 34 北京粘接学会编译. 胶粘剂技术与应用手册. 北京: 宇航出版社, 1991
- 35 张立武. 水基胶粘剂. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 36 王世泰, 张庆思, 李洪宝. 复合胶粘剂及其在涂布纸中的应用. 造纸化学品, 1999, (1): 34
- 37 胡志斌, 高晓峰. 涂布化学品分类及其应用. 浙江造纸, 2001, (3): 39
- 38 赵文英, 金青, 崔波等. 新型高速干酪素标签胶的研制. 中国胶粘剂, 2000, 9 (4): 28
- 39 宁红梅. 改性酪素-明胶皮革涂饰剂的研究. 明胶科学与技术, 1997, 17 (4): 190
- 40 杨宗邃, 盛克敏, 潘津生. 酪素的改性及其在皮革涂饰应用中的新进展. 中国皮革, 1990, 19 (6): 6
- 41 徐卫国, 杨文堂, 王新. 羟甲基丙烯酸树脂改性酪素皮革顶涂剂合成与应用的探讨. 皮革化工, 1997, (2): 14
- 42 兰云军, 银德海, 黄秀娟. 皮革涂饰用酪素及其改性产品. 四川皮革, 1999, 21 (6): 41
- 43 盛克敏, 杨宗邃, 潘津生. 皮革涂饰粘合剂-改性酪素 CAAS 系列产品在皮革涂饰中的应用. 中国皮革, 1992, 21 (4): 26
- 44 曾小君, 徐刚. 超高速酪蛋白商标胶的制备研究. 中国胶粘剂, 2002, 11 (6): 25
- 45 曾小君, 杨高文, 杨刚. 改性酪蛋白标签胶的研制. 化工时刊, 2002, (2): 45
- 46 李敬, 石留政. 改性干酪素标签胶的研制. 中国胶粘剂, 2003, 12 (1): 48
- 47 叶楚平, 王念贵, 李娟. 干酪素高速贴标胶粘剂的研制. 化学与粘合, 2002, (4): 154

第 8 章 仿生胶黏剂

8.1 概述

仿生学是一门年轻的科学，是通过研究生物系统的结构、性质、能量转换、信息过程及其运动的规律，并将所获得的知识或灵感来改善现有的或创造崭新的机械、仪器、材料、建筑结构和工艺过程的一门综合性科学。它不仅对制造技术、材料科学、工艺水平的发展有重大影响，而且对生物科学本身的发展也产生巨大的推动作用。充满生命力的自然界，始终是人类灵感的重要来源。因为生物界的现实是经过亿万年选择进化形成的，因而也是天然合理的。无论是在建造房屋还是生物材料的应用都是如此，所以，仿生学又被称为模仿生物的科学。仿生学的研究方法就是观察现象、接受概念、获取灵感、带着研究的问题到生物界和生物学资料中去进行类比，并从直接、间接的方面启发思想，发掘规律，提出模型，定量计算，设计实验、验证结果，进一步探索实验，总结规律，优化升华而达到仿生的目的。国内国外、古往今来都十分重视仿生学，在航空、航海、建筑、材料、医疗、化工、机械等方面取得了不少的成果，推动了科技和生产力的发展。例如，泥黄蜂将土和水混合在一起搅拌成泥浆为自己建造房屋。这种房屋不但能防风避雨，还能抵挡其他昆虫的侵入，而且白天凉爽，夜间暖和，十分舒适。人们从这些神奇功能的生物材料中受到很大的启发，结合现代科学技术建造了冬暖夏凉房屋。在陆地上企鹅看起来很笨拙，但在水中却异常灵活。科学家们把微小的测量仪器装在企鹅的背上，记录下它每天运动的距离、深度和速度。通过研究发现企鹅的运动与鱼类不同，企鹅几乎只靠鳍来推进自己前进。这说明企鹅的身体已经进化成了大体积小阻力的优化典范。而且，它的身体在水中几乎不改变

形状。中等体型的企鹅种类都有相似的外形，身体短而粗，很像纺锤。科学家们反复研究企鹅身体的样子，寻找流线型的理想模式，终于做出了一个对称的理想流线型模型。在风洞里按照这种模型做实验，结果证明：模型周围的气流没有任何湍流，相应的阻力系数比一般的流线型飞机要小 25%，水流检测表明，水流阻力比最好的潜水艇还要小 35%，对飞机性能的改进和航空业的发展起到了极大的推动作用。也许，这些大自然的运动专利将有助于解决我们人类文明所面对的许多问题。鲨鱼已经生活了 3 亿 5 千万年，在海洋里能达到超过 70 公里的高时速。若在显微镜下检查深海鲨鱼的皮肤，可以发现鲨鱼的鳞屑是扇形的，而且有小槽。传统的观念认为表面越光滑，产生的阻力就越小。然而在鲨鱼身上表现出来的特点与传统地观念相反，这是为什么呢？人们模仿鲨鱼皮肤的结构特点，将数百个模型鳞片按不同的角度装配，形成了一个人造的鲨鱼皮肤表面。实验结果表明鲨鱼皮肤的结构特点能极大的减小水流阻力和空气阻力。应用仿生鲨鱼皮肤的方法用来包裹空中客车飞机的外表面，使每架飞机的年燃料消耗减少了 350 吨。如果每年来往于世界各地的飞机都装上这种皮肤，节省的燃料价值可达数十亿美元之巨，造成温室效应的二氧化碳和氮氧化合物也将会大大减少。自然永远是人类最好的老师。达·芬奇就是最早从大自然获得启发的专家之一。通过观察自然，他根据蝙蝠的样子建造了他最初的飞行机器，但是仍然没飞起来。因为人类肌肉的力量对拍打翅膀来说实在是太无力了。1891 年，以鸬鹚翅膀的曲面为参考设计的第一架飞行器终于升空了。纵观飞行器发展的历程可以看出工程师们是一再把目光投向大自然，探索大自然的奥秘，从大自然获得灵感，他们发现很重要的一点是，鸟类能立即对阵风做出反应调整它的翅膀，而没有方向舵的飞行器尽管会提供更低的空气阻力，但却是极不稳定的。这主要由于气流在机翼的尖端会产生增加阻力的涡流。可是大自然早就解决了这个问题，在风洞中科学家们模拟鸬鹚的翅膀，发现空气流动得越快，羽翼尖展开成的八字型就越大。科学家发现这是个精明的生物学设计：在每个羽翼尖上都产生湍流，结合起来就

产生了“涡卷”，在“涡卷”的中心会产生加速空气流动的纵向涡流，它们与小推进器的效果是等同的。科学家们根据这个发现，在飞机的机翼上模仿鸛的翅膀设计，成功地解决了飞行稳定性的问题，现代客机在机翼上用上了大自然的专利。

目前，人们对生物神经系统和感觉器官的研究和模拟正如火如荼，方兴未艾，创造出了许多不同型号的“人工智能机器”。今后要创造出更加完善的“人工智能机器”，使它能模仿人和动物神经系统对环境的适应能力，根据环境的变化来改变机器的动作，完成相应的工作。仿生胶黏剂的开发和应用方面也引起了人们极大的兴趣。例如，蜘蛛网能粘住一些昆虫，为什么蜘蛛本身不会被蜘蛛网所粘住？按一般人的想法，蜘蛛体内可能会分泌出一种物质能防止自己被粘住。但是，事实并非如此，蜘蛛是在无黏附剂的丝上行走，故不会被蜘蛛网所粘住。蜘蛛网是由牵引丝、框丝、放射丝、系留丝、涡旋丝、吸附盘（葡萄状腺）、黏附剂（涂于涡旋丝上）组成的。它从三对织网器官中吐出这7种丝状腺体分泌物。其中，有黏结性的就是涂敷在涡旋丝上的蛋白质水溶液（聚状腺液）和吸附盘。这种黏附性液滴含有蛋白质和水。与别的腺体丝比较，其蛋白质中氨基酸的含量没有什么大的区别。为什么聚状腺液能成为黏附液，这是值得进一步研究的问题。然而，令人吃惊的是比人类低级的低等动物蜘蛛在捕捉猎物时，却利用了极简单的蛋白质水溶液。而且，在涡旋丝上确实存在液滴。可以想象，用液滴即点黏结的特点来捕获猎物是十分巧妙的。印刷业从中受到很大的启发并结合现代科学技术发明了丝网印刷。草蛉用身体分泌的胶水将它的卵快速粘在一个安全的高度，所用的胶水在几秒钟之内就变硬，这种胶水没有毒溶剂的挥发。白蚁不仅使用胶黏剂建筑它们的土堆，还可以通过头部的小管向敌人喷射胶黏剂。人们按照同样的原理制造了仿生干胶炮弹。脾脏是人体的一个重要免疫器官，过去因伤破裂时只能摘除，从而使患者终生抵抗力下降。现在德国柏林，有90%伤破的脾脏是用仿生胶水粘接修复的。外科医生打开病人腹腔让脾脏暴露后，迅速用针将不同组分的生物胶黏剂注入伤口表面，

胶黏剂旋即固化将伤口粘牢。全世界已有 400 多万人次用这种奇妙的生物胶黏剂治好了伤残的脾脏。这种胶就是血纤维蛋白胶黏剂，其主要成分是经浓缩的血纤维蛋白原、凝血酶、血液凝固第Ⅷ因子以及抑肽酶等。这种胶黏剂相容性好，手术后能被人体组织所吸收，伤口的水分虽然对胶黏剂影响不大，但是干燥的表面效果更好。该胶室温固化很快，不受血小板减少等血液凝固障碍的影响，其组成可按实际对象加以调节。现已应用在脾脏修复、皮肤移植神经修复、空肠与胰管的吻合等方面。

在我们生存的这个地球上，约 3/4 是蓝色的海洋，有许多东西都是人类所需要的宝物。水母几乎全部由水构成，水分实际上占到了身体的 98%，组成身体的分子之间有着大量的液体，经过提炼就能从中获得日常用的聚合胶黏剂。在材料科学家的眼里，大海中还有许多生物新材料。比如，海参通常是柔软而富有弹性的，但是当它受到威胁时，能够使自己的身体变硬，这是因为海参的体内有大量的凝胶，也就是蛋白质和脂肪。凝胶作为一种材料是极其常见的，但是，它具有其他材料不能提供的特性。它能够吸收 30 倍自身体积的水分后仍能保持硬挺，并且感觉干燥。现在科学家们正在研究怎样使凝胶能够移动。这种移动由弱电流控制，如果改变电极，凝胶就会朝着相反的方向移动。将来用这种柔软的材料来驱动电机、泵和阀门，使其内部保持在一起的不是缝针，不是铆钉，也不是焊接，实际上一切都是用胶黏剂连接。外科医生将珊瑚制成连接骨骼的黏胶。有一位患者的外胫骨在一次事故中造成粉碎性骨折，可以清晰地看到骨折后的状况。医生将骨折部位固定好，把打磨好的珊瑚插入骨折的地方。1 年零 3 个月后，骨折的部位全部愈合。珊瑚填充物完全转化成人体的骨骼。目前，已经有 10 万名患者接受了珊瑚礁的移植治疗，至今还没有任何一例排斥反应。另外，珊瑚可取代合成材料，在整形手术和神经治疗中的用途越来越广泛。

人们还发现海洋生物附着在船底增加船底摩擦力，使船速降低，燃料消耗增加。对海军舰艇的战斗力和船舶的经济效益有很大

影响。附着在海上油田钻井、平台及脚手架、发电站、海底输送管道、热交换器等表面上，造成了效率降低、负荷的加重、管道的阻塞。这样对海洋工程及能源利用设备的性能、海水冷却系统的热交换能力、管道的流量、金属材料的腐蚀以及材料的老化等也有着较大的影响，甚至可能造成极大的危害。从细菌到巨型海藻，所有生活在海里的动植物（生物体）对这些设备都可以进行暂时或永久性的黏附。正由于生物的附着会造成军事上和经济上重大损失，清除或防止生物附着是海洋水下设施必须采取的重要措施。而清除这些附着生物均需花费巨大的人力、财力。海洋防污涂料以前均是以有毒的有机锡添加到防污油漆中，靠释放有机锡来杀死微生物，这种做法容易造成环境的污染。另外，在海洋水下，由于海水流速常常超过 $10\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，这些海洋生物受到巨大的侧向和向上拉力，它们生存的必要条件是要有强大并且耐环境侵蚀的粘接能力。事实上，它们可以与所遇到的任何类型的硬质表面，例如矿物、石蜡、聚丙烯酸酯、聚四氟乙烯、钢、玻璃、牙齿和骨骼牢固地粘接。藤壶、牡蛎、贻贝、笠贝、管栖性多毛纲生物和海带只是许多海洋生物体中少数的几个例子。

为什么这些海洋生物有这么强的黏附能力？它们是什么样的组成和结构？是什么样的黏附机理？一般认为理想的海洋水下胶黏剂应具备：①分子量大，分子间能粘接；②庞大的侧链，在界面促进分子缠绕；③极性羟基侧链，促进表面生成离子键和氢键；④大多数表面可以形成零接触角，使表面能自然铺展开来；⑤低的初始黏度，可较容易地流到不规则的表面（坡度、粗糙面、缺口处）；⑥分子交联，交联后的固体胶黏剂内聚强度大，能阻止降解；⑦交联后具有不被水溶解性。只有符合这些条件的海洋水下胶黏剂才能牢固的粘接在任何物体的表面，耐高速海流的冲击，甚至潮汐，耐表面干湿交替及高盐度、温度的波动。那么，上述海洋生物分泌的胶水是否具备了这些条件呢？目前为止，人们对海洋生物胶黏剂组成、结构、黏附机理和其化学本质知之甚少。如果将这些问题搞清楚了，一方面可以解决海洋水下设施的防污以及防污表面不再依赖

毒素释放的问题。另一方面也可以实行人工合成的方法制备仿生胶黏剂，解决很多难粘材料的粘接。其次还可用于人造纤维透水气膜、骨头修复、神经和血管以及人造皮肤等医学领域。许多海洋生物体能产生胶黏剂且在水下黏附，且黏附能力很强的特点，引起了防污损生物工作者和从事胶黏剂研究的科技人员极大的注意和巨大的兴趣，掀起了对海洋生物胶黏剂的组成、结构、黏附机理的探索和研制仿生胶黏剂的高潮，也成为海洋国家中必不可少的研究课题。

8.2 海洋生物胶黏剂的组成、结构及性能

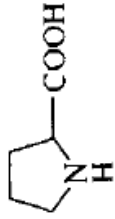
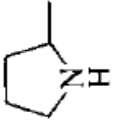
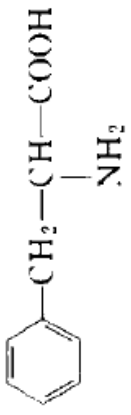
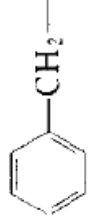
为了弄清楚海洋生物胶黏剂为什么具有如此高的粘接能力，人们不断的从事探索和研究。藤壶、贻贝是研究的主要对象。1968年，Carderlli 第一次用化学方法分析 *Balanus nubilus* 的藤壶胶的组成，认为大部分是多糖物质。其后 Saroyan, Cock, Walker 和 Lindner 等先后报道了藤壶胶的生化成分，一致认为此胶的主要成分是蛋白质，见表 8-1。

表 8-1 藤壶胶的生化成分

组 分	含量(干重)/%	
	网纹藤壶胶	高峰藤壶胶
蛋白质		
以微量燃烧法	91.4	89.3
以微量凯氏定氮法	94.5	95.6
糖类		
中性糖	1.2	1.15
氨基糖	0.70	0.61
类脂物	0.01	0.01
灰分	3.77	3.13

众所周知，蛋白质是由 17 种氨基酸组成的，见表 8-2。蛋白质经水解可产生一系列的中间产物，蛋白质—蛋白胨—小肽—二肽—氨基酸。由于蛋白质中肽链的排列次序和氨基酸的基本连接方式以及氢键维持的二级结构、肽键盘绕、折叠成复杂的空间结构，包括

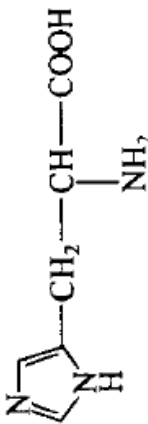
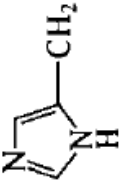
表 8-2 藤壶胶的氨基酸组成、结构及其一般性能

化学名称	代号	分子式	侧链基团	溶解度(25℃,水)/%
丙氨酸	Ala	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	$-\text{CH}_3$	16.51
缬氨酸	Val	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$	8.85
亮氨酸	Leu	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	2.19
异亮氨酸	ile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	3.58
脯氨酸	Pro			62.30
苯丙氨酸	Phe			2.96

续表

化学名称	代号	分子式	侧链基团	溶解度(25℃,水)/%
蛋氨酸	Met	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-$	3.38
甘氨酸	Gly	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{COOH}}$	H—	24.99
丝氨酸	Ser	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	HOCH_2-	5.02
苏氨酸	Thr	$\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	1.59
半胱氨酸	Cys	$\text{HSCH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	HSCH_2-	
酪氨酸	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	0.045

续表

化学名称	代号	分子式	侧链基团	溶解度(25℃,水)/%
赖氨酸	Lys	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	易溶
精氨酸	Arg	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$	易溶
组氨酸	His			4.729
天冬氨酸	Asp	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-$	0.05
谷氨酸	Glu	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-$	0.84

肽键中一切原子的空间排列方式，蛋白质的亚单位聚合成大分子蛋白质的方式等形成了不同的蛋白质。氨基酸中的极性基团与其他相应基团形成的氢键或离子键以及非极性基团相互间的作用对天然蛋白质分子的空间结构和稳定性起极大的作用。两个极性基团之间的键，存在于肽链与肽链之间，亦存在于同一螺旋肽链之中的氢键。一个半胱氨酸的—SH 与同链或邻链另一半胱氨酸—SH 氧化连结而成二硫键；羟基氨基酸的羟基与二羧酸的 β -羧基或 γ -羧基相连而成酯键；一个肽链的氨基酸侧链的羧基与另一肽链的氨基酸侧链的氨基相互结合成离子键；而分子中疏水性较强的一些氨基酸的侧链避开水相自相黏附聚集在一起，形成空穴以疏水键相连。蛋白质是两亲媒性物质。在水溶液中，其疏水基在内侧排列，肽键进入内侧时，相互形成氢键，而亲水性支链位于外侧与水分子接触。疏水键形成了蛋白质的高级结构，溶解试验表明藤壶固体胶不溶于苯、稀酸、稀碱中。Lindner 用氢氧化钡部分水解藤壶固体胶样，用紫外分光光度计测试，在波长 325 nm 有吸收，并用多肽或蛋白质和醌化合物模拟反应证实：藤壶胶是一种由醌交联的蛋白质。而 Barnes 依据一些温和试剂能使蛋白质解离，如尿素 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$)、十二烷基硫酸钠 SDS [$(\text{CH}_2)_{12}\text{OSO}_2\text{Na}$]、巯基乙醇 ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 作用于藤壶胶样上，若能使其降解，就可推测出胶的蛋白结构中某些化学键。高浓度尿素同蛋白质形成氢键，从而引起蛋白质分子中的氢键破坏，使蛋白质松散；SDS 阴离子活性剂与蛋白质结合发生一种变性，其结果之一常常使蛋白质分解为亚单位，并且这种活性剂可使蛋白质水解酶稳定具有活性；巯基乙醇可以还原二硫键和防止巯基氧化成能生成聚合物的二硫化物。结果表明：1% 巯基乙醇不能溶解胶样，1% SDS、8 mol/L 尿素溶液只能部分解离藤壶胶；而 8 mol/L 尿素和 1% 巯基乙醇混合使用解离的效果大于单独用 8 mol/L 尿素。藤壶胶在 1% SDS 和巯基乙醇水溶液中，溶解量达 93% 以上，且其溶解液内的蛋白质很不稳定。经一段时间后，往往见到大分子量蛋白质逐渐减少，而小分子量蛋白质含量却不断增加。这可能是混杂有某些蛋白水解酶的缘故，它

们不被 SDS 和巯基乙醇试剂降解，仍保持活性，不断水解蛋白质。用 1% SDS 和巯基乙醇溶解液做紫外测定，发现在 50~300 nm 波段处无明显吸收，不反映出多肽链间存在醌交联。而在碱水解过程中，可能破坏了一些（如半胱氨酸、苏氨酸、丝氨酸、精氨酸）氨基酸，形成了某种物质而造成了 325 nm 处的吸收。因此，已固化的胶是由相同或不不同的多肽链组成的几种蛋白质聚合起来的，主要由能被 SDS 或尿素断裂的次级键和二硫键（可能还有酯键）维持蛋白结构的稳定，其中次级键包括氢键、离子键、疏水键和范德瓦耳斯力等。

一些天然海洋生物固体胶黏剂的氨基酸组成因不同的品种，不同的生长时期，不同的生物器官上都表现出不同的组成比例。这就更加说明胶黏剂蛋白质内存在多种化学键的交联（包括酯键的交联），而不是某一类型的交联（如醌交联、二硫键交联）。Wait 等从紫贻贝纯化得到 Ala—Lys—Pro—Ser—Hyp—Hyp—Thr—bopa—Lys)_n ($n=75$) 的一级结构模型，说明贻贝生物胶黏剂的主要成分也是蛋白质，是决定海洋生物胶黏剂如此高粘接强度的主要因素。

8.3 海洋生物胶黏剂的黏附机理

海洋生物胶黏剂的黏附分为三个方面：第一是细胞与细胞的黏附，这也是多细胞生物体的形成与生长的前提条件；第二是生物体有生命组织和无生命部分之间的黏附；第三是生物体与外部表面的黏附。无论哪方面的黏附，都要形成很强的粘接。粘接必须具有良好的浸润性及强的粘接力。金属、氧化物、无机物表面能高，浸润性能较好。而聚合物的表面能低，浸润性能较差。氨基酸分子中巯基、羟基、氨基、羧基等极性基团能浸润粘接面，并且与被粘物表面发生某种相互作用，产生分子间力。藤壶、贻贝等生物之所以能牢固地吸附于船底是因为它能分泌出一种特殊的黏性很强的蛋白质胶。它在水下固化，粘接力极强，呈生物惰性。对其黏附机理有很多的描述。下面分别对某些海洋生物胶黏剂的黏附机理作简单

叙述。

8.3.1 贻贝生物胶黏剂的黏附机理

贻贝是可食性的贝类，属软体动物，是沿岸和近海中较普遍的一种生物，其生物黏合性能极强。在水下，它可以与所遇到的任何

类型的硬质表面牢固的粘接在一起。经研究发现贻贝胶黏剂的黏附如此强与其足、足丝等结构有一定的关系（见图 8-1）。图 8-1 描绘的是一只只有足的贻贝伸出足丝线体，通过足丝线体将自己粘接在某表面上，每根足丝线体长 2~3 cm，并分为 4 个形态各异的区域：圆盘、远端线体、近端线体和茎。整个足丝线体在根部植入贻贝。

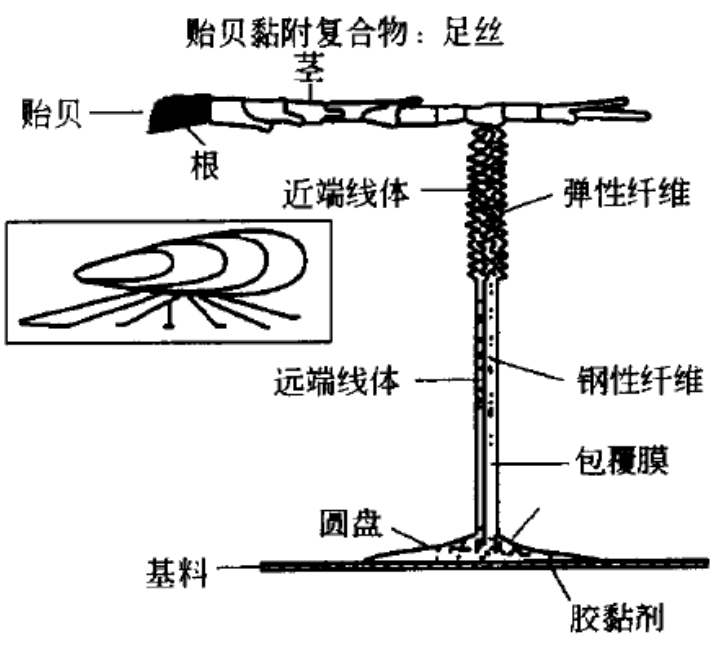


图 8-1 海生贻贝（Mytilus）足丝示意

贝。一个贻贝共有几根到几千根足丝线体。

足丝最初的作用是将后期幼虫安全地附着在基体表面，然后经过变态成为成体形态。足丝分为茎和丝，茎根植于足的腺和肌肉组织。丝是在纵轴上足的腹沟槽里分泌腺形成的。丝的产生受温度、盐度和贻贝的年龄等因素的影响，从贻贝足丝的丝产量可以测算出从表面上除去整个动物所需要的力的大小、丝的强度。丝又可分为三部分：①近端线体，约占丝长的 1/3，含有弹性纤维；②远端线体，是很坚硬的黑色材料，为刚性纤维；③圆盘，在较远部分几乎由每个丝扩展形成胶黏剂圆盘。圆盘的尺寸大小（即与基材接触的面积）随着贻贝的生长而增加，圆盘直径 2~3 mm，除了与线体连接的部位外，其厚度不超过 0.15 mm。透射电子显微镜显示圆盘结构与具有 50 nm 厚纤维柱壁、直径 1~3 μm 的闭合微孔的微胞固体相似。这种结构很可能是分散在海水中的蛋白质前驱体通过相反转形成的。圆盘朝向海水的一面包覆了一层 10 μm 厚的涂膜

或角质层。圆盘-基体界面可以切断观察，由连续的纤维柱片构成并且与圆盘内部的微胞区没有明确的界限。因为足丝胶黏剂固化后几乎完全不可溶解，所以很难对足丝进行化学表征。最近在推迟圆盘“固化”或交联方面取得的进展使得人们有可能对圆盘前驱体蛋白质进行收集和鉴别。这些前驱体蛋白质是通过将圆盘在 5%（体积）乙酸和 8 mol/L 尿素中粉碎后提取出来的。用乙酸-尿素、聚丙烯酰亚胺凝胶电泳法检测出 4 类多态性蛋白质。表 8-3 是这 4 类蛋白质的一览表。

表 8-3 贻贝粘接圆盘中 4 类氧化还原性蛋白质的比较

蛋白质	分子量 /kDa	DOPA 摩尔 分数/%	重复单元 /频率	类 型
Mefp-1	120	10~15	十肽(~85)	4-羟基脯氨酸 3,4-二羟基脯氨酸
Mefp-2	40	2~3	EGF 主题片段	胱氨酸, 羟基精氨酸
Mefp-3	6	>20	无重复单元	色氨酸
Mefp-4	~80	3~4		组氨酸

表 8-3 中所列 4 类蛋白质都含有氧化还原性基团 3,4-二羟基苯基-L-丙氨酸 (DOPA)。DOPA 被酶催化氧化成肽基，DOPA 苯醌无疑会造成固化，但是精确的反应途径目前还不清楚。对圆盘蛋白质常采用一种简便的四字母命名法，前面 2 个字母表示贻贝的属，例如 Me 表示 *Mytilus edulis*，后面“fp”表示足丝蛋白质，Mefp-2 是含量最高的圆盘蛋白质（多达总质量的 40%）。井上等人用地中海种贻贝 *M. galloprovincialis* 说明了它的一级结构，它含有 11 个串联的表皮生长因子 (EGF) 主题片段重复单元，这些重复单元夹在末端为 C—和 N—、高酸性且富含 DOPA 的链段之间（见图 8-2）。因为胱氨酸残基在生物进化过程中被完整地保存下来，而表皮生长因子的同一性容易进一步扩展到形成二硫化物之间的配对。据此可以推断在每个重复单元中有 3 对起内部稳定化作用的二硫化物。这些蛋白质在还原作用和界面变性后可能还要经历较大的随机化转变 (randomization)。事实上，人们认为类似的二硫化物随机化转变在某些食品蛋白质的发泡过程中可以通过分子间交联反应提

假设的Mefp结构

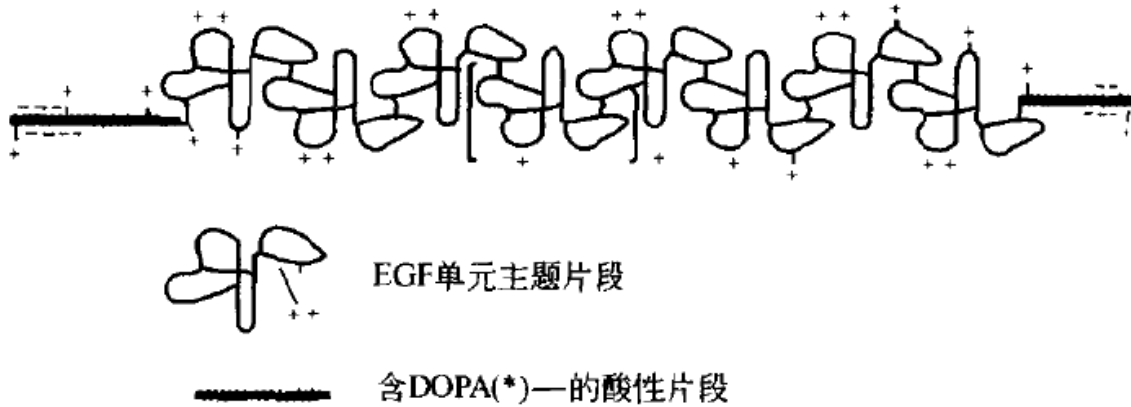


图 8-2 表皮生长因子 (EGF) 主链重复单元串联成 Mefp-2 蛋白质示意

(+/-符号表示蛋白质分子上大致的电荷分布)

高泡沫稳定性。多酚类化合物，如 DOPA 也能够提高泡沫稳定性。Mefp-1 是含量最多的一种圆盘前驱体，实际上它的分布并不限于圆盘。因为 Mefp-1 在贻贝体外粘接性很强，并且由于其用于细胞和组织培养在商业上取得成功使人们以为它就是圆盘粘接剂。Mefp-1 具有 80 个串联起来的十肽重复单元： $(AKPSYPPTYK)_{80}$ ，这一重复单元是高度亲碱和亲水性的，其中 *trans*-4-羟基-L-脯氨酸 (P) 出现的概率是 20%，*trans*-2,3-*cis*-3,4-二羟基-L-脯氨酸 (P) 出现的概率是 10%。DOPA(Y) 在每个重复单元中出现 2 次，对苯醌交联反应和 Fe(III) 的高亲和性络合反应（在 pH=7.5 和 20 °C 中时 $\lg K_a > 39$ ）有贡献。每摩尔 Mefp-1 可以粘接 50 到 75 个铁离子，很可能与铁结合的足丝更耐久和耐降解。另外，其他过渡金属离子也能很好地与 Mefp-1 粘接。

Mefp-3 是含量最少的一种圆盘蛋白质，但它的 DOPA 摩尔分数却最高。Mefp-3 还富含精氨酸，并且这些残基有许多被修饰成 4-羟基-L-精氨酸 (R)。在一个贻贝中至少能找到 10 种以上的 Mefp-3 电泳变异体，其中只有 1 种已经被完整地测序。这种变异体称为 F 变异体。

现在用 cDNA 方法预示了另外 7 种 Mefp-3 变异体的序列。各种变异体都有 1 个被保存下来的 N 基末端，整个序列主要由 G、

N、Y 和 R 组成。Mefp-4 是一类分子量为 70~80 kDa 的蛋白质。它们都有 N 基末端和高含量的 G、R 和 H，其中 DOPA 的摩尔分数约为 5%。

通过对主要足丝圆盘蛋白质的鉴别和表征，进一步提出下列问题：圆盘粘接是怎样进行的？知道了粘接圆盘中蛋白质的种类似乎能够使得对海生贻贝粘接机理的理解变得容易一些，但事实并非如此。要了解贻贝足丝的粘接原理需要先知道蛋白质在粘接圆盘中的结构和分布。圆盘蛋白质前驱体的羟基化、氧化、交联和金属络合等固化反应很容易改变或隐藏前驱体的抗原决定基，从而无法从免疫组织学实验结果中得到任何结论。例如，人们用特异性多克隆抗体方法证明蛋白质 Mefp-1 分布在足丝表皮和圆盘-基体界面上。尽管这不是不可能的，但一种蛋白质同时具有包覆和粘接两种功能的可能性很小。显然必须用其他方法来解开这个谜团。

最近发现，可以把粘接圆盘从光滑的基体表面剥离下来，从而可以直接用化学分析方法研究圆盘的粘接表面。用基体涂布激光吸收飞行时间质谱法得到的初步结论是：Mefp-3 是在圆盘-基体界面附近发现的惟一的一类蛋白质。这项研究还表明 Mefp-3 的几种不同的变异体分别倾向于沉积到玻璃、不锈钢和聚乙烯上。这是否意味着 Mefp-3 才是粘接底胶，它的不同变异体经修饰后也能被分别用作各种不同被粘表面的底胶。这个问题已成为一条很有意思并且激励人们去研究的线索。在其他几种蛋白质中，Mefp-1 基本上分布于包覆在圆盘和足丝外表面上的漆状涂层中。它的作用是保护其下面的结构免受磨蚀和微生物的进攻。通过交联和螯合，大量铁离子被转变成坚韧而致密的最终产物，因此，它们的功能与非常优良的涂料相同。Mefp-2 和 Mefp-4 很可能分布在圆盘的主体胶黏剂中。Mefp-2 是形成圆盘泡沫状结构的极好候选物，但目前还没有结论性的证据。这些蛋白质的假想分布如图 8-3 所示。

根据所知道的圆盘蛋白质，粘接界面富含 DOPA 和碱性侧链基团。图 8-4 显示的是主要的蛋白质残基及其能够参与的多重反应。DOPA 能够参与氢键、金属络合、 π - π 和 π -阳离子相互作用。

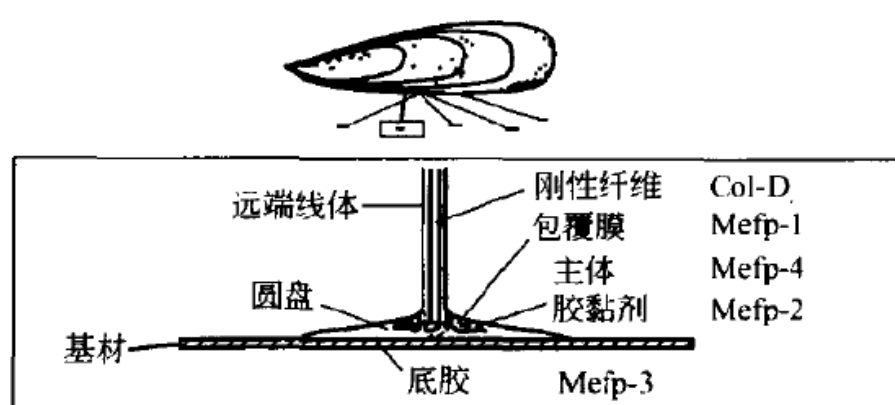


图 8-3 粘接圆盘——蛋白质假想分布

图 8-4 贻贝粘接界面中蛋白质假想分布图 胱氨酸可以形成 H

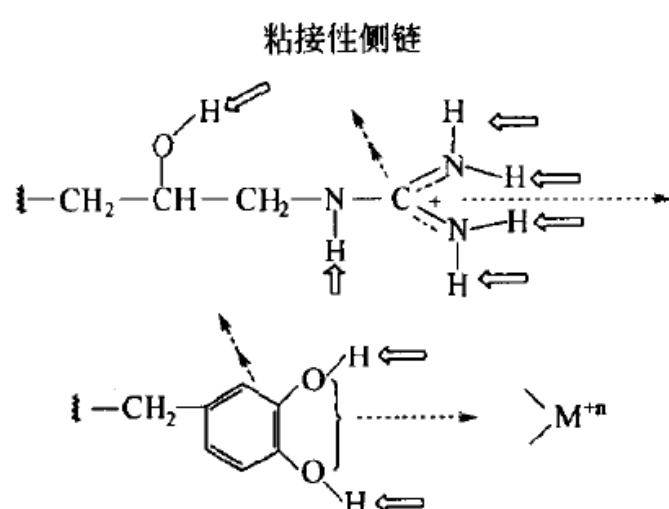


图 8-4 肽基-4-羟基胱氨酸和 DOPA 中可能的非共价相互作用

键、 π - π 键和库仑相互作用。人们已经普遍接受在金属和矿物质的表面粘接中存在有机金属络合反应的观点； π - π 和 π -阳离子相互作用很可能存在于芳香类化合物粘接表面上。遗憾的是，上述这些粘接机理都不适用于解释足丝在非极性表面上的良好粘接性能。最近的一项测试值得一提：将 Mefp-3 水溶

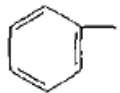
液涂于硅酮质的防粘涂层上并令其干燥，用标准剥离试验方法在速率 $1 \sim 500 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内测定其吸附强度。未经处理的防粘涂层的撕裂力不超过 $5 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而经 Mefp-3 预吸附的防粘涂层的撕裂力在 $100 \sim 300 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间。XPS 分析表明，尽管在剥离过程中 Mefp-3 层与防粘涂层分离，但剥离后 Mefp-3 层中却含有大量的 Si。这很可能是因为 Mefp-3 从防粘涂层上撕下了许多聚二甲基硅氧烷。

还有一种解释认为贻贝的足上有 5 个腺体产生丝和圆盘。丝是由两条腺分泌构成的，一种分泌胶原腺，另一种为辅助腺，分泌蛋白质类的附属腺。圆盘是由含酚腺、胶原腺和附属腺组成的分泌物

构成的。圆盘又能分泌出黏多糖和多酚蛋白。黏多糖为暂时性的胶黏剂或在表面以某种方式形成多蛋白胶黏剂。在基材表面起粘接作用的是多酚蛋白。富含硫酸盐的黏性物质和富含赖氨酸的多酚蛋白在被粘基材表面先置换水，然后多酚蛋白的大分子量和丰富的大极性侧链基团润湿被粘物表面而与被粘物表面发生相互作用，如与被粘基材表面生成离子键和氢键，或分子缠绕，并形成不溶于海水的内聚强度很高的蛋白质胶黏剂与被粘物牢牢的黏结在一起。

8.3.2 微生物的黏附机理

放在海水中的任何物体表面很快就被单层的聚合物材料所覆盖，通常称为调节膜。它是由蛋白质占主要成分的大分子沉淀或吸附而形成的。调节膜平整且紧紧黏附在高表面能和高极性表面。对低表面能、非极性表面附着力很弱，膜较厚。取代基为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2$ 基团能降低临界表面张力 (γ_c)，降低附着力；反之，



$-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 基团的存在提高了临界表面张力 (γ_c)，也增加了附着力。临界表面张力在 $20 \sim 30 \text{ mN/m}$ 间的低能表面，可阻止微生物膜的形成。随着调节膜的形成，细菌开始附着并形成基体膜，细菌表面正如聚合物的调节膜是多阴离子型的阳离子附着在负电荷表面，而阴离子被排斥，这些阳离子靠近表面形成一个扩散层，即双电子层。随着电解质浓度、价位的增加，双电子层的厚度将减小，负电荷的细菌靠近阳离子双电子层分别交叠的表面，将发生排斥。在一定的临界距离内，初始的排斥可由各自表面分子中偶极的摆动所产生的伦敦-范德瓦耳斯力来克服。正如细菌表面的疏水分子允许细菌靠近负电荷的表面，表面疏水分子间小范围的分子间作用有助于细菌靠近表面（疏水分子间相互作用）。初始的细菌附着是可逆的，细菌可由水流冲掉，这是可逆吸附。不可逆吸附是一个较长期现象，细菌在细菌体与基材间架桥形成牢固的粘着，从而产生细胞外的聚合物。这种聚合物拥有配位体和受体，能形成特定的立体粘接。配位体与受体间的作用（小范围里）将大大有助于细菌和表面、细菌体与基材之间的黏附。随

着紧密层（不可逆吸附）的形成，细菌开始繁殖并由另外的细胞附着进而形成小菌落，产生大量细胞外聚合物（黏液）。这些本质上大多是多聚糖或糖蛋白，相对特殊假单胞菌的细胞外聚合物是由碳水化合物和蛋白质（占 50%~80% 干重）组成的。

已知 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 浓度会影响细菌的黏附，降低阳离子浓度将破坏细胞间聚合物基质的结构完整性，这些阳离子作为胶黏剂及用于除去酸性基团必不可少，图 8-5 总结了粘接时海水中细菌与浸润表面间各种相互作用。

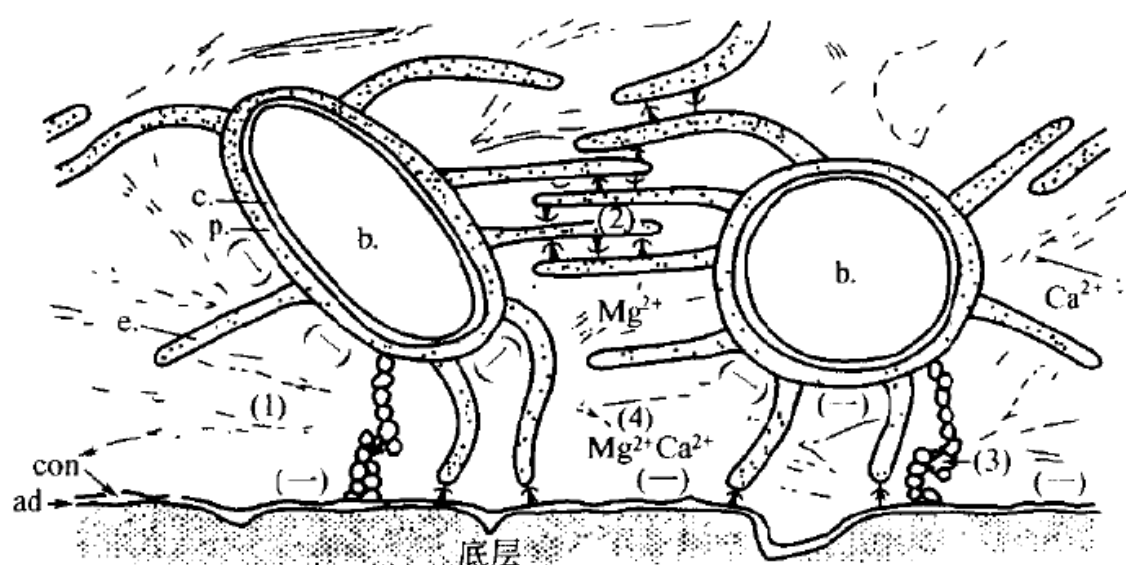


图 8-5 粘接时海水中细菌与浸润表面间的各种作用

(1) 范德瓦耳斯力；(2) 配位体-受体间相互作用；

(3) 疏水分子间相互作用；(4) 离子交联

ad—基材表面吸附水；b—细菌体；c—细胞质膜；

con—调节膜；e—外面的多聚糖聚合物；p—肽聚糖

基体膜生长缓慢，细菌使用过去的营养。同时剥离的聚合物增长迅速。包围着碎片和其他微生物。最终形成第二微生物群，以茎生和丝状体细菌为特征。硅藻类以及蓝-绿海藻一定程度上对基体膜也有贡献，大型污染生物的孢子和幼虫正是在这样的基体膜上定居和黏附的。

8.3.3 小型藻类的黏附机理

已知用刷子清除海洋生物污染表面能除去硅藻纲类，但除不去细菌。硅藻组成了 99.9% 的附着有机物，是最早自养定居在表面

的群落，水中浸没 24 h 就可发现。硅藻污染中最突出的要算 *Amphora* 属。它是遍生的硅藻，可产生黏性物质用于附着。 Ca^{2+} 在形成胶过程中至关重要，至少需要 2.5 mmol/L 的外源 Ca^{2+} 浓度，相当于所需硅藻的迁移率。硅藻的粘接可能需要能量，可在暗处发生，但需要钙离子源。该胶黏剂是由带尿酸和硫酸取代基的多聚糖络合物构成的，而不是蛋白质或类脂化合物。

实验发现，一些硅藻的粘接力与推移力的最大值分别为 $2.9 \times 10^{-5} \text{ N}$ 和 $0.048 \times 10^{-5} \text{ N}$ 。砂岩片（牢固地粘于砂石上）上的硅藻 *Amphore* 能经受大于 10 N/m^2 的力，借助于工具，剥离下硅藻，可计算出在玻璃（高表面能）上的临界剪切强度为 18 N/m^2 ，硅硎弹性体且有硅油存在时（低表面能）只有 2 N/m^2 。

8.3.4 巨型海藻类的黏附机理

巨型海藻类的分散依靠特殊的孢子，一般产生两类孢子剥离到周围的水中。（1）有性孢子，有性融合；（2）无性孢子，主要定居在基材表面，当它们黏附到一表面时，无性孢子要经历几个连续阶段：①孢子的最初附着，可借助于鞭毛或周围的黏液；②胶黏剂的附着；③从萌芽孢子而产生的底层附着胶黏剂的附着；④从萌芽孢子而产生的底层附着假根；⑤第二层附着假根的产生。许多研究表明，孢子所用的胶黏剂其化学本质是多聚糖-蛋白络合物，胶黏剂一旦剥离开，将经历硬化过程，可能发生聚合或交联。假根胶黏剂可发生化学变化（假根盘和丝状假根），假根盘胶是多聚糖（带尿酸取代基）-蛋白络合物，而丝状假根胶只是多聚糖（带硫酸取代基）。

巨型海藻中假根与基体的紧密接触，可得到成功地机械键合，高酚含量的黏液在假根与基体粘接中起了一定作用，酚化合物的存在使该胶可硬化，还可使胶与基体间界面不长微生物，从而保持植物与基体之间的粘接。巨型海藻（*laminaria digitata*）对石板粘接强度（单位接触面积上的力）为 0.53 MPa 。但破坏的部位和类型，不管胶接破坏还是内聚破坏，在植物里还是分泌物，目前都无法证实。

最近有研究表明遍生的绿色藻类的发展和表面能对附着的显著作用。不同处理的玻璃, 临界表面张力范围从大于 70 mN/m 到小于 20 mN/m。在高表面能玻璃上, 海藻体在假根基以短而紧密的藻丝体附着, 在低表面能玻璃表面, 藻丝体则长而松散, 藻体基面积几乎增长了 3 倍。在高表面能表面粘接强度最高, 尽管还没定量测到。

8.4 海洋生物胶黏剂的应用研究

8.4.1 海洋生物胶黏剂的直接应用研究

由于贻贝生物胶具有独特的优点, 它可去除弱界面层, 使胶均匀涂布于表层, 形成大面积强有力的交界面接触, 进行完好地熟化、凝固, 这是目前世界上所发现的粘接强度最高的黏胶。它的特点是粘合速度快、抗碱腐蚀、对粘合面要求低(干、湿均可), 这种黏胶用途甚广。将 Mefp-1 吸附到不锈钢上表现出良好的抗腐蚀效果, 孔蚀电位、孔蚀深度和孔蚀频率与对照试样相比都大大下降。英国约克大学的麦奎因-海森研究小组发现贻贝黏胶蛋白的结构与植物(烟草)细胞的伸展蛋白极其相似, 很可能被误认为伸展蛋白基团。科学家拟将粘合蛋白的控制基因注入植物, 这将大大提高黏胶蛋白的生产效率。用这种方法生产的黏胶在粘接断骨、手术缝合中将不会引发人体免疫反应, 其防水性能适宜于口腔或水下环境作业。在医学(牙科、眼科、骨科等)上的作用非常重要, 还可用于各种高强度材料(如制作胶合汽车)和水下各种材料(如木材、玻璃、铁、钢、石板等)的黏结, 其粘接强度可达 2068.43~6894.76 kPa。此外, 还可将其用于防锈涂料中, 保护船体免受海水锈蚀和海洋生物的危害。现在商业上可获得的 Mefp-1 蛋白质(也称为 MAP 或贻贝粘接蛋白)既有粗制的也有精制的, 可作为齿根膜、眼球虹膜纤毛、肝脏和神经细胞的粘接。

人们一致认为 Mefp-1 是一种极好的广谱生物胶黏剂。最近的 Mefp-1 黏膜粘接试验表明它的失效负载是 polycarbophil(一种治痢疾的药)的 2 倍。Burzio 等人将其用于在诊断化验中把抗原固定

到滴定试样上。但贻贝分泌蛋白质的数量极少，难以直接用于医疗和海洋工程领域。如果这些粘接蛋白不能大批量生产，上述这些应用即使有能够推广的，也是极少的几种。为此，山本最先开始了海洋生物胶黏剂类似物的合成和测试研究。科学家最新发现，海洋生物从表面将水移去的同时，发生分子交联反应，这对仿生胶黏剂的配方研制和防污行业减少生物附着配方的研究具有巨大的潜在意义，前景诱人。

8.4.2 人工模拟胶蛋白

为了解决海洋生物胶黏剂存在的问题，如贻贝胶黏剂数量极少难以直接用于医学和海洋工程领域的问题，人们寻找人工模拟胶蛋白的方法生产胶黏剂取得了一定的进展。蛋白质可认为是由 α -氨基酸结合而成，是一个氨基酸的氨基与另一个氨基酸的羧基以肽键结合成肽链，再由一个或一个以上的肽链按特殊的方式组合成为蛋白质分子。随着氨基酸的分子数目、排列次序以及肽链数目和空间结构不同，形成不同的蛋白质。多肽的人工合成有两种类型。一种是由不同氨基酸按照一定排列顺序的控制合成。另一种是由一种或一种以上的氨基酸聚合或共聚合。要使氨基酸甲中的羧基同氨基酸乙中的氨基结合，首先需要保护氨基酸甲的氨基和活化它的羧基。同样，要保护氨基酸乙的羧基和活化它的氨基。在甲、乙两氨基酸结合成肽后，还需用适当方法将氨基和羧基的保护基因去掉，而不能损坏新合成的肽。如果所用的氨基酸带有侧链基团如巯基、胍基、羟基、羧基、氨基、咪唑基，则先将这些侧链基团保护起来，使不受合成反应的破坏。在藤壶胶蛋白质模型的人工合成中，多采用N-羧基酐(NCA)和P-硝基苯活性酯共聚法。其先将氨基酸的侧链功能基团保护起来，然后共聚合成。聚合度用在二氯乙酸等溶剂中的特性黏度来测定。表8-4为人工模拟的胶蛋白。AA-5、AA-10能在酸或碱水中溶解，但在 $\text{pH}=7$ 的水中仅微溶。AA-17在酸中溶解，随 pH 值超过10后溶解度增加。当无酪氨酸酶存在时，AA-17在水中的黏度显示出离子化的侧链上功能基360 nm带（紫外光电子谱）DOPA的交联。

可见，在人工合成胶原蛋白中，由于胶样的结构至今未弄清楚，故模拟胶仅考虑了成分氨基酸的一致和产生一些带有极性基团的简单共聚物，仅为黏胶的生化性提供一点信息。

表 8-4 人工模拟的胶原蛋白模型

氨 基 酸		藤壶胶模型			氨 基 酸		藤壶胶模型		
		AA-5	AA-10	AA-17			AA-5	AA-10	AA-17
Ala	7.8	19.4	15.4	10.3	Thr(Bzl)	6.0			7.0
Val	3.0			6.8	Cys(z)	5.7			0.9
Leu	9.6	16.8	9.6	7.0	Tyr(z)	4.3		4.0	2.2
Ile	4.9			5.2	Lys(z)	4.3		7.2	6.2
Pro	7.6		4.7	3.0	Arg(Tos)	3.7		4.4	3.3
Phe	3.7			4.2	His(Tos)	1.9			1.4
Mei	trace			3.5	Asp(o-Bzl)	8.0	25.5	17.4	13.3
Gly	10.3	16.8	14.8	9.7	Glu(o-Bzl)	8.8	21.5	15.3	11.4
Ser(Bzl)	10.2		7.2	4.6					

注：Z-o-苄酯基；Bzl-ω-苄基；Tos-甲苯磺酰；o-Bzl-o-苄基。

人工模拟胶黏剂的粘接强度与海洋胶黏剂的粘接强度比较见表 8-5。粘接必须具有良好的浸润性及强的粘接力。金属、氧化物、无机物表面能高，胶液宜润湿；而聚合物等的表面能低，润湿较差。氨基酸分子中巯基、羟基、氨基、羧基等极性基团能浸润粘接面，并且与被粘物表面发生某种相互作用，产生分子间力-化学键力，形成足够的粘接力。蛋白质中氨基酸的羧基能促进对金属、玻璃和高聚物的粘合，含氮基团和羟基能促进对各种有机物和无机物被粘物的粘合。由于季节、生物等的不同，海洋生物胶表现在各种底材上的粘接强度也不同。人工合成多肽中，高分子量的聚赖氨酸（侧链是带正电荷的氨基）有很高的拉伸强度。在加入一些酶后，AA-17 的拉伸强度有很大幅度上升。表面的光滑程度与粘接力大小没什么具体关联，这也就是说其机械嵌合力上表现得不突出，而对于一些低表面能力的材料以及某些植物表面上粘接力低。这正说明，氨基酸中的各种极性基团与底材间的相互作用不同，它们引起肽链与肽链之间的交联。同时浸润底材与底材间产生机械嵌合力、

表 8-5 胶的粘接强度/ $\times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

被粘物	海 洋 生 物 胶						人 工 模 拟 胶												
	射肋珠母贝 盘丝	s. g 丝腺				紫胎贝		缺刻 藤壶	藤壶胶模型		AA-5		AA-10		AA-17				
		春 季		秋 季		夏	冬		T	C	T	C	T	C					
		T	C	T	C														
板岩	1.09	730	0.9	—	1.4	2.7	2.4	8.5	5.6	3.2	0.68	2.8	3.5						
玻璃	2.95	1700	1.4	12	2.7	2.1	1.5	0.4	7.5		15.2	19.2	32	23	22	7.6	9.4	19	22
花岗石			3.5	2	2.1						5.0	6.8	10	19	6.1	2.2		20	20
Fe										0.13				1.6		0.3			2.7
Al ₂ O ₃										0.13									
PTFE	1.15									0.66									
石蜡										1.7									
蜂蜡																			
PVC											0.6	0.7		4.0		5.3			6.5
PA	2.03	1600									2.3	4.1							
PC	1.61	1300																	
泡桐			0	0.2	0	0	0.2				2.4	1.1							
柳杉			0.8	0.4	0.1	0.1	0.2				1.0	0.5							
牛骨			5.1	—	—	—	—												
猪骨			6.7	—	—	—	—				1.2	1.9	0.1		0.6			7.1	
PE																			

注：1. T 为拉伸强度；C 为剪切强度；PTFE 为聚四氟乙烯。
2. PVC 为聚氯乙烯；PA 为聚酰胺；PC 为聚碳酸酯；PE 为聚乙烯。

分子间力和化学键力。粘接力的强弱只是表现出这些力的所占比例不同而已。

综上所述，海洋生物胶黏剂是由天然蛋白质组成的，而蛋白质是由多肽链所组成，分子的紧束结构是由分子中次级键、二硫键（或还有酯键等）维持的。蛋白分子在一定酶存在下互相凝聚或互相穿插，并靠多肽链中氨基酸的侧链功能极性基团与被粘材料反应而交联固化。

8.5 海洋生物胶黏剂的提取

8.5.1 贻贝生物胶黏剂的提取

贻贝生物胶黏剂凝固后，在各种蛋白溶剂中极不易溶解，因此很难有效地从中提取和离析黏胶蛋白。因而，早期的研究主要限于足丝蛋白质分析。进入 20 世纪 80 年代以来，随着从贻贝胶盘中萃取多酚蛋白质取得了重大突破。随后此项研究得以迅速发展。近年，美国康涅狄格大学赫伯特·韦特采用贻贝生物黏胶多酚蛋白质制成十肽，揭开了贻贝生物胶研究新的一页。目前对贻贝胶蛋白的研究，集中于进一步分析 DOPA 十肽结构，旨在采用复合脱氧核糖酸技术和肽合成法，生产价廉、优质的人工合成胶。美国、日本在该研究中处于领先地位。贻贝生物胶是一种含有大量羟脯氨酸（13%）和 3,4-二羟基苯丙氨酸（DOPA，11%）的酸溶性蛋白质，这种蛋白质也被称作多酚蛋白质。多酚蛋白质产生和贮存于贻贝酚腺中，在形成胶圆盘过程中，由贻贝足丝排至物体表面。多酚蛋白质分子量极高（表观相对分子质量 135000 和 125000），由大量多肽链组成，极难溶解。尽管如此，仍成功地提取了贻贝胶多酚蛋白质。贻贝胶多酚蛋白质提取技术如下所述。

（1）贻贝液状黏胶分泌物的提取

在贻贝研究中遇到的主要问题之一，就是胶圆盘不易溶解。因而，研究了直接提取、保存贻贝液状黏胶分泌物的方法。研究表明，多酚氧化酶是形成圆盘的条件。蘑菇和哺乳动物所含多酚氧化酶均含有铜作为活性余因子，而且已知某些物质与铜作用，可形成

络合物抑制酶。据此,对某些物质进行了检验,明确其抑制贻贝酶和阻止胶凝固的能力,发现 0.002 mol/L 和 0.1 mol/L 半胱氨酸、 0.01 mol/L 谷胱甘肽、 0.001 mol/L 二乙基二硫代氨基甲酸均不影响酶活性。研究认为, 0.005 mol/L 氰化物 (NaCN) 可起到抑制酶的作用。在贻贝足中注射氯化钾和氰化钠之后,可收集黏胶分泌物,氯化钾用于促使贮存囊释放黏胶,氰化钠可避免黏胶聚合。有了氰化钠,便可收集到稠性清澈液体,否则,释放的黏胶即生成足丝。将收集的黏胶分泌物,置于微型试管中,在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 中储藏。

(2) 胶盘的溶解

韦特等成功地研究了胶盘的溶解方法,其步骤为:切断前、后闭壳肌,打开贝壳,取下贻贝足,覆以冰冷冻之;剥去带色素的上皮,从贻贝足边缘切下贻贝腺;450个贻贝腺一组,置于750 ml 中性缓冲液中,缓冲成分是 1 mol/L NaCl 、 1 mmol/L 苯基甲基硫酰氰化物、 10 mmol/L N -乙基马来酰亚胺、 0.025 mol/L 乙二醇四乙酸和 1 mmol/L 氰化钾。此溶液可溶解部分蛋白质。

(3) 多酚蛋白质的提纯

采用上述溶液,按下列方法提纯多酚蛋白质。①中性匀浆 将溶液放入毛玻璃屏组织磨机中磨浆,温度 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$,以约 $2500\times g$ 轻轻离心匀浆 5 min ,避免不溶性颗粒蛋白质发生不可逆聚结,去除表层清液。②乙酸匀浆 将上述匀浆颗粒于 0.8 mol/L 冷乙酸 (150 ml) 中,通过再组织磨机磨均匀。然后,将此匀浆离心 1 h ($4000\times g$, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$)。表层清液即富含多酚蛋白质。③磺酰丙基-塞法戴克斯 C-50 分子筛层析 将上述表层清液置于 0.8 mol/L 乙酸中渗析。用胍-盐酸将非渗析物的导率,调节至 $30\text{ mMH}\Omega$,最后成分为 5.9% 胍-盐酸 0.8 mol/L ,乙酸和 0.001% [体积] 胍核 X-100 (缓冲液 A)。采用磺酰丙基-塞法戴克斯 C-50 分子筛,在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,同样成分的缓冲液中层析。在缓冲液导率 $40\sim 60\text{ mMH}\Omega$ 的情况下,将 20% 盐酸-胍、 0.8 mol/L 乙酸和 0.001% 胍核 X-100 加入上述溶液 (A) 中,产生线性梯度,用此在分子筛上洗提多酚蛋白质。④塞法戴克斯 G 200 分子筛和苯基-塞法路斯 4-B 分子筛洗提

提纯进行离子交换之后，将多酚蛋白质的最后层析物，放在 0.8 mol/L 乙酸中渗析，除去垢剂和胍一盐酸。以 0.3 mol/L 乙酸铵 (pH 值 4.0) 和 0.01% 鲸蜡基吡啶溴化物，在塞法戴克斯 G 200 分子筛上洗提，然后，再以 0.8 mol/L 乙酸 (加 3% 胍) 在苯基—塞法路斯 4B 分子筛上洗提，可进一步提纯多酚蛋白质。十肽的制取技术对粘胶多酚蛋白质的化学结构进行观察表明可能有多种相互作用。基本链区中最显著的是重复六肽和十肽，以串联线性排列，多达 75~80 个 t，其中，3,4-二羟基苯丙氨酸 (DOPA) 作为自然产生的蛋白质部分，特别新奇。十肽是贻贝生物胶蛋白具有生物胶特性的原因。采用多酚蛋白质制取十肽的技术有：①胶原酶酶解多酚蛋白质，将纯度较高的芽孢梭菌胶原酶加入盐缓冲液中，pH 值为中性或微碱性，可酶解多酚蛋白质。采用这种胶原酶的原因是因为其活性高，但没有以酪蛋白作底质而产生的肽链内切酶活性。在具氮条件下，将多酚蛋白质 (1 mg) 在 0.1 mol/L 四硼酸钠 (加入 0.011 mmol/L CaCl_2 ，pH 为 8.0) 中渗析。加入芽孢梭菌胶原酶，酶与底物之比为 1 : 250。反应混合物在 35 °C 时酝酿成熟，不断搅拌。要中止胶原酶活性。可加入乙酸，使 pH 值降低至 4.0 即可。对多酚蛋白质进行胶原酶处理，其降解有限，仅约 8% 蛋白质起化学反应，余者完整无损， $M_r = 120000$ 。这些胶原酶碎片的氨基酸成分同于原蛋白质。含有其原有的大多数未改前非羟脯氨酸和 DOPA，但甘氨酸和脯氨酸含量明显降低，因而芽孢梭菌胶原酶可有选择地破开脯氨酸-甘氨酸键。②胰凝乳蛋白酶解多酚蛋白质 在缓冲液 (以硼砂盐-盐缓冲液最佳，pH 值为中性或微碱性) 中可进行胰凝乳酶降解。胰凝乳酶降解结束后，可从活化胶原酶碎片上提取十肽，具体方法是：在 0.01 mol/L 四硼酸钠中加入 3 mol/L 尿素和 0.001 mmol/L CaCl_2 ，pH 值 8.0，将 5 mg 多酚蛋白质放入其中渗析。加入胰凝乳酶，酶与底物的比例约为 1 : 100。在无氧、具氮的条件下，温度 25 °C 搅拌反应 24 h 后，加入几滴冰乙酸 (至 pH 值 4.01) 中止反应，急骤蒸煮至 0.5 ml 左右。用 0.2 mol/L 乙酸将此调至 1 ml，离心去除不溶性性质。将表层清液放在塞法戴克斯

LH60 分子筛上，以 0.2 mol/L 乙酸洗提。化验层析物，提取正茛满三酮和 DOPA。集中含有 DOPA 和胺的物质，急骤蒸煮，再置于 0.2 mol/L 吡啶乙酸盐 (pH 值为 3.1) 中。将此在塞法戴克斯 SP-25 分子筛上，以线性梯度 (pH 值为 3.1~5.0, 2.0 mol/L 吡啶醋酸盐) 洗提、层析。化验层析物，再急骤蒸煮富 DOPA、茛满三酮部分，并在塞法戴克斯 LH20 分子筛上，以 0.2 mol/L 乙酸洗提、提纯，在 -20 °C 下保存。胰脲酶酶解多酚蛋白质迅速用凝胶电泳测试，加入胰脲酶 5 min，蛋白质完全消失。胰脲酶降解结束后，可用凝胶渗析或辅以已知的提纯技术提纯十肽，即在塞法戴克斯 LH60 分子筛上，使用明胶过滤，得到胰脲酶酶解物的层析物，去除胰脲酶。随后，在塞法戴克斯 SP25 分子筛上进行离子交换，呈醋酸盐吡啶梯度。将此通过塞法戴克斯分子筛可进一步提纯。③生物黏胶十肽的聚合可以建造具有生物胶蛋白天然黏合力的大型多酚分子。该生物胶蛋白约由 1~1000 个十肽重复单位构成，其连结基包括氨基酸、肽和二官能间隔基，如自然形成的氨基酸及鸟氨酸、半胱氨酸、瓜氨酸；二肽、三肽、四肽、五肽、丙氨酸-半胱氨酸-丙氨酸、丙氨酸-赖氨酸、丙氨酸-赖氨酸-脯氨酸、脯氨酸-羟脯氨酸；脂族二醛、亚胺酸酯、二异氰酸盐。可用已知的二官能化合物诱导十肽聚合。

事实上，任何二官能化合物均可使用。pH 值为中性或微碱性的苛性盐缓冲液可用作反应介质，同时也可使用有机溶剂。在基本完成聚合所必需的时间和温度下，十肽和二官能连结基可继续反应。例如使用戊二醛可聚合十肽。采用胰脲酶降解，用离析的多酚蛋白质制取十肽 (4 mg)，如前所述。将之混合于乙酸钠 (1 ml, 0.2 mol/L, pH 值 7) 中，然后，滴入戊二醛 [1ml, 5% (质量/体积)]。在室温下，用力搅拌混合物约 90 min，随后，在约 4 °C 下，将混合物在 1000 g 分子体积蒸馏水中渗析 6 h。将来渗析的层析物冻干。加入鲸蜡基吡啶溴化物，对产品进行凝胶电泳，便可确认十肽的聚合。也可使用传统的蛋白质合成法连结十肽，形成多肽大分子，其中包括人们所知的进行肽合成所采用的成块、活化、连

结、去块等序列。

8.5.2 藤壶生物胶黏剂的提取

藤壶凭借自身分泌的藤壶胶，可牢固地附着在水下 100 余米以内的几乎任何物体表面。了解这一特殊胶黏剂的作用机制，不仅有助于人们从抑制液态胶聚合方面寻找高效低毒、甚至无毒的新型防污涂料，而且也可作为水下特种胶黏剂的研究提供所需模式参数。

由于固态藤壶胶不溶于盐、稀酸、稀碱等水溶液及苯等有机溶剂，故藤壶胶初期研究工作基本局限在组成分析方面。目前人们已对藤壶胶蛋白的理化性质、结构组成和交联聚合方式有了进一步了解。然而，如要研究那些在胶蛋白组分中含量较低的亚基氨基酸排列顺序，探讨它们在液态胶聚合过程中所起的作用及与其他亚基之间的相互关系，则需一定量的纯样品。因此，能否简便有效地分离制备胶蛋白各组分，获得足够量的样品，则是深入研究藤壶胶理化性质及作用机制的关键。有人通过采用不同型号的葡聚糖凝胶系统，摸索了有关分离条件，找到最佳制备方法，为这方面研究工作的深入提供有益的启迪。

(1) 藤壶固态胶的采集

将附着在翡翠贻贝 *Perna Viridis* 上的网纹藤壶用自来水冲去杂质后轻轻铲下，选择壳体完整、底盘胶样丰富的个体，再用去离子水冲洗胶面，稍微晾干后，在解剖镜下用虹膜小刀挑取胶样。取下的片状胶样经去离子水浸洗片刻，即移入称量瓶内，真空干燥保存。

(2) 胶样的预处理

称取 50 mg 干胶样，加入 5 ml 1% 十二烷基硫酸钠(SDS)-2-巯基乙醇(2Me)溶液，100 ℃水浴中加热 3 min 后（以防止微生物及外界蛋白酶降解胶蛋白），置于 38 ℃恒温箱内溶解 2 天，离心，抽取上层藤壶胶溶解液备用。

(3) 葡聚糖凝胶分离柱的制备

三羟甲基氨基甲烷(Tris)-盐酸(HCl)缓冲液将适量的葡聚糖凝胶 Sephadex G-25, G-50, G-100, G-200 和 G-200（超细），在

双蒸水中浸泡 1~2 天,使之充分溶胀,并更换双蒸水 3 次,倾去上浮的较细颗粒,再经抽真空以除尽凝胶中的空气,然后装柱 (1.7 cm×30 cm) 备用。

(4) 藤壶胶蛋白的分离

装填好的色谱柱,经上述 0.05 mol/L Tris-HCl 缓冲液平衡后,加入藤壶胶样品溶解液,再用相同的缓冲液洗脱,洗脱液流速为 0.4 ml (10 min),BS-100A 自动部分收器 (上海市沪西机电厂产) 计时收集,每管收集量约 1 ml,用 SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳 (PAGE) 方法检测。另用生理盐水取代 0.05 mol/L Tris-HCl-1% SDS-巯基乙醇溶液作为洗脱液,并通过紫外检测仪监测,以了解洗脱液中不含 SDS 和巯基乙醇等试剂时, Sephadex G-200 型凝胶对胶蛋白组分的分离效果。

(5) 分离蛋白的检测

参照 Laemmli 所采用的不连续缓冲系统,用 SDS-PAGE 梯度 (5%~20%) 电泳方法,检测 0.05 mol/L Tris-HCl-1% SDS-巯基乙醇缓冲液洗脱时,以上各型号葡聚糖凝胶对胶蛋白的分离效果。检测时采用垂直板型电泳槽,每间隔 5 支收集管取样 350 μ l,分别与 30 μ l 甘油和 30 μ l 0.05% 溴酚蓝混匀后,各吸取 50 μ l 进行恒压 (150V) 电泳,时间约 2 h。电泳结束后,将凝胶在固定液 (甲醇:冰醋酸:H₂O=4:1:5) 中浸泡过夜,然后用 0.1% 考马斯亮蓝 G-250 染色液染色 2~3 h,清水脱色。根据电泳结果,重新划分取样间隔范围继续检测,以确定各收集管中所含的蛋白组分。用上述电泳方法,以低分子量标准蛋白质为对照,测定藤壶胶蛋白各组分的分子量。

参 考 文 献

- 1 永田宏二等著. 功能性特种胶粘剂. 谢世杰等译. 北京: 化学工业出版社, 1991, 7, 1
- 2 王洪祚. 奇妙的生物胶水. 粘接, 2002, 24 (1): 50
- 3 王松志. 贻贝胶研究进展. 化学与粘合, 1991, (1) 51~54
- 4 田军, 王萧, 徐绵芬等. 海洋天然胶粘剂. 李一彤译. 化学与粘合, 1996, (3):

- 5 Herbert Waite. 海洋生物粘接的化学原理. 李一彤译. 粘接, 2002, 23 (1): 32~35
- 6 宋永香, 王志政. 海洋生物及其粘附机理——微生物、小型海藻、巨型海藻、贻贝. 中国胶粘剂, 2002, 11 (4): 48~52
- 7 Karine Michaud. Mussel Adhesive Proteins; Sticky Business Protein Spotlight Issue2; September 2000
- 8 Inoue K, Takeuchi Y, Takeyama S, et al. Adhesive Protein cDNA Sequence of the Mussel *Mytilus Edulis* and Its Evolutionary Implications J. Mol. 1996, 43: 348~356 (1996)
- 9 Waite J H. Reverse Engineering of Bio-adhesion in Marine Mussels, Ann. N. Y. Acad Sci, 875: 301~309
- 10 Warners C, Waite H. Expression of Multiple Forms of An Adhesive Plaque Protein in An Individual Mussel *Mytilus Edulis* Mar. Biol. 134: 729734 (1999).
- 11 严涛, 方正信, 张穗等. 藤壶胶组分的分离制备. 热带海洋, 1996, 8, 15 (3): 61~65
- 12 严文侠, 潘苏华. 变性剂对藤壶胶的溶解作用. 海洋与湖沼, 1981, 3, 12 (2): 125~132

第9章 松香胶黏剂

9.1 概述^[1,2]

松香是我国林产化学工业最重要的产品，也是一项重要产业。松香按其来源的不同可分为三种类型：即脂松香、木松香和浮油（妥尔油）松香。脂松香是由人工在生长着的松树干上，用采脂割刀割沟，让松脂流出，经收集、蒸馏而得，在显微镜下观察松木的切面时，可以看见树脂道是由3~4个泌脂细胞的侧壁互相紧挨围成一个孔道所构成，松脂贮藏在其中。松脂的形成，一般认为松树叶子中的叶绿体在日光照射下，吸收和利用光能进行光合作用，在叶绿素和酶的作用下把从周围环境中所获得的二氧化碳和水合成富于能量的有机化合物即糖和蛋白质等，同时放出氧气。松树通过光合作用形成糖类，再经过复杂的生物化学反应，通过一系列中间产物，在木质部的分泌细胞中形成松脂。松脂由分泌细胞通过细胞壁渗入树脂道中，当树脂道在充满松脂的情况下被割破时，松脂便从树脂道的割口处流出来。由于分泌细胞的膨胀，使树脂道口收缩，松脂流量减少，再加上松脂中的松节油挥发，导致松脂干固，堵塞树脂道口，松脂便停止流出。分泌细胞又开始形成新的松脂，并重新充满树脂道。当再次割破树脂道时，松脂又源源流出来，如此往复有节奏地采割松脂，这就是松树能不断产脂的原因。木松香是由松树树明子，即松树树干或根，主要是将富含松脂的部分，经切碎后用溶剂浸提制得，故又有浸提松香之称。浸提所得的暗色粗松香可用吸附剂（活性白土）或选择溶剂脱色，改变溶剂和松香的比例可制得各种色级的松香。用糠醛脱色的浸提松香近似于脂松香。浮油（妥尔油）松香则是硫酸盐法纸浆厂的副产品。当松木用硫酸盐蒸煮时，含于松木中的树脂酸和脂肪酸则生成相应的盐而转入溶液

中，把此溶液浓缩、冷却后，即有一层牛奶状的硫酸盐浮于液面上，将其撇出并予以酸化，即得油状物称为妥尔油或木浆浮油。粗浮油含 40%~60% 树脂酸、40%~55% 脂肪酸和 5%~10% 的中性物质，经减压蒸馏，可把脂肪酸蒸出，剩余物为含 2%~3% 脂肪酸与树脂酸的混合物，即为妥尔油松香或称浮油松香。

上述三类松香，以脂松香的质量最好。松香生产发展状况因一个国家的资源和社会条件而异。美国 20 世纪 30 年代以前主要是生产脂松香，以后脂松香逐年减少，木松香逐年增加，到 20 世纪 70 年代以后，脂松香减少到 1 万吨左右，木松香产量也下降，浮油松香的产量超过了木松香，成为松香的主来源。我国目前以脂松香为主，而且也是世界最大的脂松香生产和出口国家。但我国也有大量的木松香和一定的浮油松香资源。根据国外发展的经验，在开展化学采脂努力增产脂松香的同时，开展木松香、浮油松香的生产利用也具有积极的意义。脂松香的生产历史最悠久，但劳动生产效率较低，近年来各国正采用树脂形成和分泌刺激剂，使在相同劳动量下获得更多的松脂，以提高劳动生产中和原料基地的利用。也有采用松脂残渣生产等级松香的，其方法是：

(1) 在配油溶解工序中，先检测松脂残渣中松脂含量，再按残渣中松脂含量/松节油 = $(7\sim 9)/11$ 的比例向溶解锅中加入松脂残渣和松节油，接着将它们加热到 125℃，使之沸腾 30~40 min，使残渣中的松脂完全溶解；

(2) 在沉淀排渣工序中，将溶好的脂液送入沉淀罐，有保温条件的在 40~85℃ 温度条件下沉淀 8 h，无保温条件的则在室温下沉淀 24 h，然后抽吸上部脂液进酸洗罐，并排掉沉淀罐底的树皮、泥沙及水等杂物；

(3) 在酸洗工序中，先用草酸和水配制稀释液，草酸选用 98.6% 左右的工业纯草酸，它与水的配合比例为草酸/水 = $(2\sim 8)/(98\sim 92)$ 。当草酸稀释液配制好之后，然后按草酸稀释液/除渣脂液 = 1/2 酸洗，其脂液经蒸馏获得松香。本方法获得的松香可达国家等级标准 (2~5 级)，其使用价值及经济价值大为提高。

松香世界年产量约为 110 万吨。我国松树资源丰富，松林面积约 1600 万公顷，年可采脂量 50 万吨。目前松脂主要产区是广西、广东、福建、云南、江西等省区。近 50 年来，我国松香产业发展很快，1950 年松香产量仅 0.8 万吨，到 1980 年增加至 32.7 万吨，超过美国，以后一直居世界第一位，占世界松香总产量 40%。松香也是我国主要出口商品，占世界贸易量 50%。因此可以说我国已经控制了松香国际市场价格。我国生产的绝大部分松香是脂松香，每年约 30 万吨，最高年份达 40.6 万吨，我国已成为世界脂松香生产最多的国家。

同时我国的松香除满足国内需要外，每年还有十几万吨出口。日本是我国松香的主要进口国，日本各公司把从中国进口松香再加工成各式各样的产品以满足用户的需要。而我国使用和出口的松香几乎都是原料松香，主要用于洗涤用品（用于制皂）、造纸、油漆、医药等行业。这不仅影响了松香行业的经济效益，也影响到我国松香在国际市场上的竞争力。自 20 世纪 40 年代起，人们利用松香分子结构中的活性基团——羧基和共轭双键进行化学改性，人为地赋予它各种新特性，制成一系列深加工产品，如用于汽车轮胎工业的丁苯橡胶聚合乳化剂——歧化松香；用于胶黏剂工业的增黏树脂——氢化松香；用于造纸工业的施胶剂——马来松香等。现在发达国家几乎 100% 使用松香深加工产品。当前全球松香消费主要集中在胶黏剂及增黏树脂、油墨与涂料、造纸施胶剂、合成橡胶及电子、食品、医药等领域。

我国松香工业的发展经历了三个阶段，20 世纪 50 年代前，松香主要是直接使用。20 世纪 60 年代至 80 年代，生产厂家陆续采用蒸汽加热工艺，提高松香产品质量。同时开始发展再加工产品，如松香制聚合松香、歧化松香、氢化松香、松香胺、马来松香、各种松香酯等，并在国内市场使用。再加工产品产量也日趋增加，1980 年起松香再加工产品包括氢化松香、歧化松香、聚合松香等首次出口。20 世纪 90 年代起，我国确立“振兴松香产业工程”，制定了“全国松香产业科研发展规划”，在“八五”期间设立松脂

专用化学品资助项目，鼓励创新研制深加工产品。注重开发松香深加工产品行列发展。我国自 20 世纪 70 年代研制成功氢化松香，并相继制成聚合松香、歧化松香、马来松香、松香腈、松香胺、松香酯等产品。1980 年以后深加工产品开始出口，在 1998 年又实现深加工技术出口。

松香工业今后发展趋势是松香与石油树脂竞争进一步加剧。20 世纪 50 年代起，国际上松脂资源短缺的一些国家利用炼油副产品相继合成石油树脂，对松香传统市场构成威胁。如 1970 年美国石油树脂产量仅 5 万吨，1994 年则达到 30 万吨，石油树脂国内消费量与松香消费量持平。日本也有相当数量石油树脂生产。但是随着世界石油供应形势发生变化，石油树脂价格上扬，而浮油松香由于技术进步，质量提高而价格又进一步下降，加上松香作为天然产品具有一些石油树脂无法替代的优点，如相容性好、色泽浅等，预计今后在油墨、合成橡胶、造纸、食品、道路涂料等方面对松香树脂需求量将会继续增长。另一方面，当前松香和松节油树脂的深度开发已从低档型转向高档型，如浅色及无色松香松节油树脂的开发等，在与石油树脂竞争中必将不断发展壮大，经久不衰。

当前国际上出现可再生资源代替日趋枯竭的石油资源发展精细化学品的趋向。各国科学家利用松脂这一丰富的可再生资源不断开发精细化学品。近 10 年来，在原国家科委松脂专用化学品专项资助下，我国开发成功许多创新产品，如松香类表面活性剂（包括乳化剂、缓蚀剂、油田降黏剂等）、聚氯乙烯增塑剂、聚酰亚胺树脂、环氧树脂固化剂、杀虫增效剂、芳樟醇等，共申报国内外专利 16 项，满足了各行业发展需要。

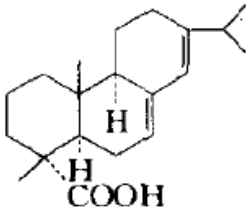
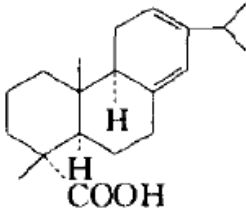
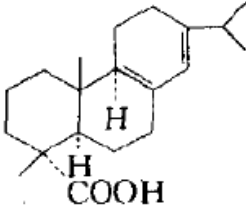
我国林产化工企业与国外先进水平相比，数量多、规模小、效益差、资源利用不合理。而国外经济发展证明，在激烈的市场竞争中一个行业的发展，没有企业间联合，就不可能形成规模优势和竞争优势。如日本松香企业通过兼并，形成荒川、东邦、播磨三大公司控制日本市场局面。开发的深加工产品各有侧重、各具特色。既减少不必要竞争，又能保证行业经济利益。所以我国林产化学工业

要进一步发展也应实现大集团战略，并根据资源分布、交通状况、工业基础和技术力量等条件，选择少数技术力量较强，管理水平较高的生产厂给予必要的经济和技术扶持，促进其产品上规模、上档次、增强其市场竞争力进而提升其在国际市场地位。

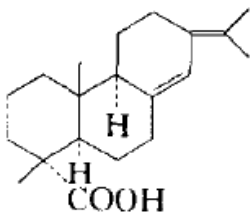
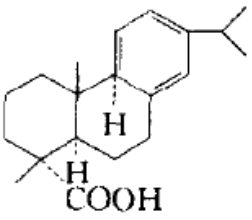
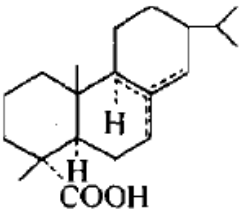
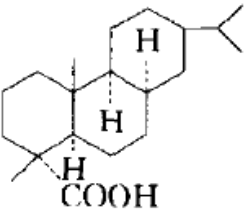
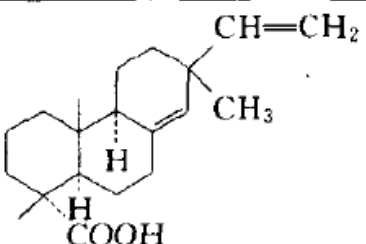
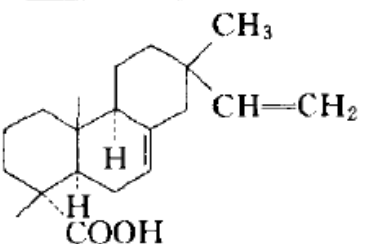
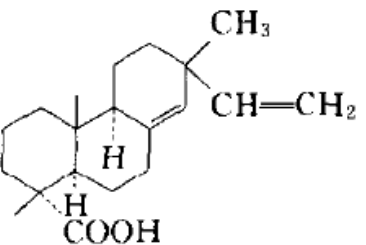
9.2 松香的基本成分^[2]

松香是多种树脂酸和少量脂肪酸、中性物质的混合物，随着近代分离和分析技术的进步，尤其是借助于色谱法、分光技术、质谱和核磁共振谱法以及有机胺的选择沉淀法的发展，它们的结构的测定和相互之间正确比例关系的确定也就成为了可能。人们对各种类型的松香中所含的树脂酸已获得了一个初步的了解，从而也扩大了松香的使用范围。松香的主要组成是树脂酸，约占其总量的 90% 左右。树脂酸是一类分子式为 $C_{19}H_{29}COOH$ 的同分异构体的总称。它们都具有一个三环菲骨架，大部分为含有两个双键的一元羧酸（最近分离出的一种南亚松酸为二元羧酸）。在松香中目前其结构已被确定的树脂酸有 10 多种，其中 10 种的结构式和基本性质列于表 9-1。

表 9-1 松香的基本成分、结构式和基本性能

名 称	结 构 式	基 本 性 能
枞酸		枞酸，松香的主要成分，黄色片状晶体，熔点 $172 \sim 174\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $[\alpha]_D -106^{\circ}$ （乙醇）， $\lambda_{\max} 241\text{ nm}$ $n_D 1.566$
左旋海松酸		熔点 $151 \sim 152\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $[\alpha]_D -270^{\circ}$ ，不溶于水，受热、酸作用易于异构化为枞酸。 $\lambda_{\max} 272\text{ nm}$ ， $n_D 1.584$
长叶松酸		熔点 $162 \sim 167\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $[\alpha]_D -71.6^{\circ}$

续表

名 称	结 构 式	基 本 性 能
新枞酸		熔点 167~169 °C, $[\alpha]_D + 159^\circ$ (乙醇), 易溶于水, $\lambda_{\max} 250 \text{ nm}$
脱氢枞酸		熔点 171~172 °C, $[\alpha]_D + 64^\circ$ (乙醇), $+75^\circ$ (苯), $\lambda_{\max} 276 \text{ nm}$
二氢枞酸		熔点 193~194 °C, $[\alpha]_D + 9.0^\circ$ (乙醇), $+13.5^\circ$ (氯仿), 双键位置不同的异构体的混合物
四氢枞酸		熔点 183~184 °C, $[\alpha]_D + 6.0^\circ$ (乙醇), 主要存在于木松香和浮油松香中
右旋海松酸		一般认为具有熔点 221~212 °C, $[\alpha]_D + 6.0^\circ$ (乙醇), 对热稳定, 在无机酸作用下也不发生异构化
异右旋海松酸		熔点 162~164 °C, $[\alpha]_D \pm 0^\circ$
山达海松酸		熔点 173 ~ 174 °C, $[\alpha]_D - 19.5^\circ$ (乙醇)

如果把上述树脂酸的结构分析一下，就可以看出：它们的共同点是分子中都含有两个双键和一个羧基。其不同点则有：一是双键的位置；二是连接于 C₁₃ 上的烃基的类型有所不同。为了研究的方便，按其化学结构和化学行为的相似性，把含共轭双键的树脂酸，包括脱氢、二氢、四氢枞酸，称为枞酸型树脂酸；而其他为一类，称为右旋海松酸型树脂酸。

由于这两种类型的树脂酸结构不同，它们的化学行为也自然各不相同。例如枞酸型树脂酸完全脱氢即得蒎烯，而右旋海松酸用相同方法处理时，得到的是海松烯（4,13-二甲基菲）。枞酸型树脂酸在较温和条件下，如 250~270℃，部分脱氢得脱氢枞酸；而右旋海松酸型树脂酸在相同条件下则得 4,13-二甲基-13-乙基-11,12,13,14-四氢菲。由于两者所含双键的位置不同，前者的双键是共轭的，具有较高的化学活性，而后者的双键是非共轭的，活性相对地低。因此，两者对热、酸、碱的稳定性也有所不同。前者受热、酸、碱作用时易发生同分异构化，而后者则不发生，对空气中的氧的稳定也是如此，前者的共轭双键易受氧的进攻而被氧化，而后者对氧的作用则相对地稳定得多。

上述树脂酸在松香中通常都有存在，但其含量却常因松树种类、产地、采脂时间和加工方法的不同而有所差异。现将各类松香中主要的树脂酸的典型组分列于表 9-2。

表 9-2 各类松香中主要树脂酸的典型组分

类型	枞酸 /%	新枞酸 /%	长叶松酸 /%	脱氢枞酸 /%	右旋海松酸 /%	异右旋海松酸/%
酯松香	22	20	25	6	5	17
木松香	50	5	10	13	6	18
浮油松香	32	4	10	30	4	10

从表 9-2 可以看出，在各类松香中枞酸型树脂占树脂酸总量的 70% 以上，故这部分树脂酸的化学行为及其利用也最为人们所重视。鉴于目前松香的绝大多数都是以改性形式使用，故含有共轭双键的枞酸型树脂是使用比例最高的松香，常用于制备马来松香和聚

合松香等。

关于松香中的非酸部分即中性物质，在各类松香中大约占松香的4%~15%。这部分的含量虽少，但所含的组分数目要比树脂酸的数目多得多。由分析结果证明，在木松香和脂松香中已被检出的组分超过70种，包括萜、萜醇、倍半萜和其他萜类衍生物以及二萜烃、醛、醇等，其中主要是二萜类，尤其是二萜醛和醇，现将中性物中已被鉴定的主要组分列于表9-3。

表 9-3 松香中性物中二萜的含量

组 分	脂松香	FF 木松香	黄松木松香	浮油松香
海松二烯	0.8	1.1	1.2	—
长叶二烯	1.9	3.0	2.6	—
去氢松香烷	1.3	1.2	1.4	—
松香二烯	3.1	2.3	3.1	—
海松醛	8.8	4.3	6.2	—
长叶醛	4.2	0.5	0.9	—
长叶醇	4.1	1.5	1.8	—
松香醛	4.8	2.5	2.0	—
异海松醛	7.1	10.7	9.7	1.4
湿地松醇	2.6	3.7	3.5	12.3
β -谷甾醇	—	—	—	26.4
新松香醇	1.3	1.6	1.1	0.9

从表9-3可以看出，松香中性物组成的复杂性和在不同类型松香中这些组分的差异性。这些差异也许是引起松香在物理特性上产生差异的原因。中性物含量对酸值和软化点的影响见表9-4^[7]。

表 9-4 松香中性物含量对酸值和软化点的影响

类 型	中性物/%	酸 值	软化点 ^① /℃
脂松香	7.5	166	75
木松香	15.0	138	62
浮油松香	4.0	171	78

① 环球法测定。

9.3 松香的物理性质

松香是淡黄色至褐色的透明玻璃状的脆性物质，带松脂香气

味。密度 $1.05 \sim 1.10 \text{ g/cm}^3$ ，熔点 $110 \sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$ ，软化点（环球法） $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，酸值 $140 \sim 185$ ，皂化值 $145 \sim 195$ ，沸点 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (65 Pa)，闪点（开口） $216 \text{ }^\circ\text{C}$ ，燃点 $480 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。玻璃化温度 $T_g = 30 \sim 38 \text{ }^\circ\text{C}$ ，折射率 ($n_D 1.5453$)。松香在常温下可溶于甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、二硫化碳、二氯乙烷、氯仿、乙酸、苯、甲苯、二甲苯、硝基苯、氨基苯、油类和碱溶液。在油中溶解度降低，不溶于水，微溶于热水。松香粉尘与空气混合物极易爆炸。

松香的黏性甚佳，尤其是压敏性、快黏性、低温黏性很好，但内聚力较差。由于松香含有双键和羧基，具有很强的反应性，故对光、热、氧较不安定，表现出耐老化性不好、耐候性不佳，容易产生粉化和变色现象。

松香一般颜色愈浅，品质愈好，松香酸含量愈大，酸度愈大，软化点愈高。松香具有结晶性，常会出现从溶剂中结晶析出现象。其结晶性可按下列法检定：取 10 g 松香碎块及 10 ml 丙酮置于试管中，塞紧溶解，静置。如在 15 min 内结晶析出，则此松香容易结晶。如在 2 h 后析出，则此松香不易结晶。松香的结晶性，是松香的特性之一，也是影响松香产品品质的重要因素，严重结晶的松香产品作为废品处理。松香容易结晶是因为松香中的异构体在某些溶剂中溶解度不同所引起的。松香在蒸馏和冷却过程中树脂不断发生异构化，各种树脂酸的含量也在不断发生变化。随着左旋海松酸含量的降低和长叶松酸含量的升高，其结晶趋势上升，当左旋海松酸消失后，结晶趋势则随长叶松酸含量的下降和枞酸含量的上升而下降，到一定温度后，它又随枞酸含量的增加而上升。这就说明松香中任何树脂酸达到一定数量时就会引起松香结晶，其临界浓度（含量）是 $20\% \sim 30\%$ 。防止松香结晶的问题已引起普通的重视。我国对松香结晶进行了大量的研究工作，并已初步揭示了松香在蒸馏与冷却过程中各种树脂酸异构化、异构体的含量、比旋值、结晶趋势的变化规律。掌握这一规律，通过调整工艺、改进设备并注意操作，松香的结晶是可以防止的。

盐混合使用的，用这种胶料处理过的书写纸断裂强度增加 20%~25%，并改善了光度。钠盐也是制造洗涤肥皂的原料，有增加泡沫和防止洗涤皂酸败变质等效果。含氢化松香钠皂的洗发剂还可使头发增加光泽。此外，钠盐（0.5%）也有加速硅酸盐水泥的凝固作用。枞酸、新枞酸和异右旋海松酸的钠盐易溶于水，而左旋海松酸和长叶松酸的钠盐则难溶于水。借此也可把后两者从松脂或松香中分离出来，分离出来的个别树脂酸将是一种很有价值的化工原料。与碱金属盐相似，其铵盐也能用作含颜料的工业废水凝絮剂，达到净化工业废水的目的。

② 碱土金属树脂酸盐 最常用的是钙盐，在敞口容器中把松香迅速加热至 180℃，然后加入所要求量的碱石灰，再升温至 210℃，反应完毕，使温度降至 180℃，或是把它与高沸点油如桐油或亚麻子油相混，调成清漆或让它流入桶中冷却固化备用。这样所制得的钙盐俗称石灰松香，也称钙脂。钙盐一般为淡黄色几乎透明的固体，软化点 130~145℃，适于制光亮漆和快干漆，也用于调制成钙脂瓷漆等。涂膜坚硬且平整光滑，但机械强度和耐水性稍差。如果枞酸钙盐和枞酸锌盐按适当比例配合（Zn/Ca 摩尔比为 0.5/95），溶于甲苯可制得坚硬的松香漆。其光泽、干燥性和油墨的渗透性均可与松香改性酚醛树脂相媲美。

用树脂酸与足够量的碱金属氧化物或氢氧化物反应所生成的中性盐难溶于溶剂，不便于调制成清漆。故在钙盐的制备时，氢氧化钙的用量一般控制在松香量的 6% 以下。由于用松香钙盐调制的油墨具有溶剂脱离速度快的特点，故适用于像轮转机那样的高速印刷。此外，石灰松香和光敏染料受光影响易产生卤素游离基的物质，混合时也可组成正型光致抗蚀剂。例如把石灰松香和玫瑰红染料或三溴苯乙酮溶于甲氧基乙二醇乙酸酯之类的溶剂中，经涂布、干燥后，用 375 W 太阳灯距离 15 cm 照射 4 min，曝光部分即成为碱可溶性，故可作正型抗蚀材料使用^[5,6]。松香和氧化钙的反应可用乙酸作催化剂。

③ 重金属树脂酸盐 重金属盐一般可用沉淀法或熔融法制得。

沉淀法就是把重金属盐溶液加入枞酸钠溶液中，在 $40\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行沉淀反应，经过滤、干燥即得。熔融法则是把松香和重金属氢氧化物或其氧化物或其挥发性有机酸盐一起加热制得。它们常作涂料催干剂、氧化反应的催化剂和杀（霉）菌剂，其中以催干剂为主，作为催干剂常用的有锰盐、铅盐和钴盐等，其用量约为油类的 $0.1\%\sim 0.2\%$ 。

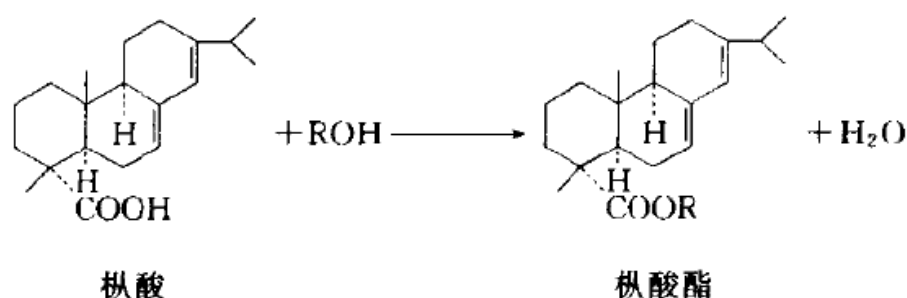
聚合松香的锌盐，可由聚合松香与乙酸锌一起加热至 $220\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制得，此法可制得熔点较高（ $140\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）和含锌量等于或大于 9% 的锌盐，可溶于脂肪烃或芳香烃中，适用于配制高质量的套色印刷。此外，树脂酸铜盐还可用作有机单体如乙酸乙烯的有效稳定剂，以及用作铝和铝合金的焊接剂。用的油墨，而且在此合成过程中挥发性的醋酸还可以回收利用。

除树脂酸的金属盐外，还有树脂酸的胺盐，在分离个别树脂酸方面有着重要的意义。

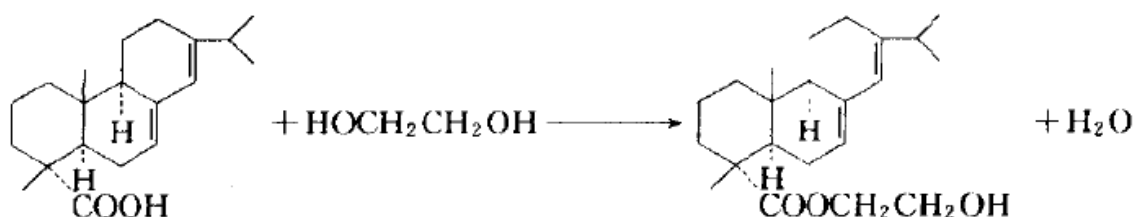
（2）树脂酸酯

由于松香本身酸值较高，热稳定性较差，因而也局限了它的应用，经过酯化反应，酸值和热稳定性都得到改进，也扩大了使用范围。下面以枞酸为代表来讨论其酯化反应。

① 一元醇酯



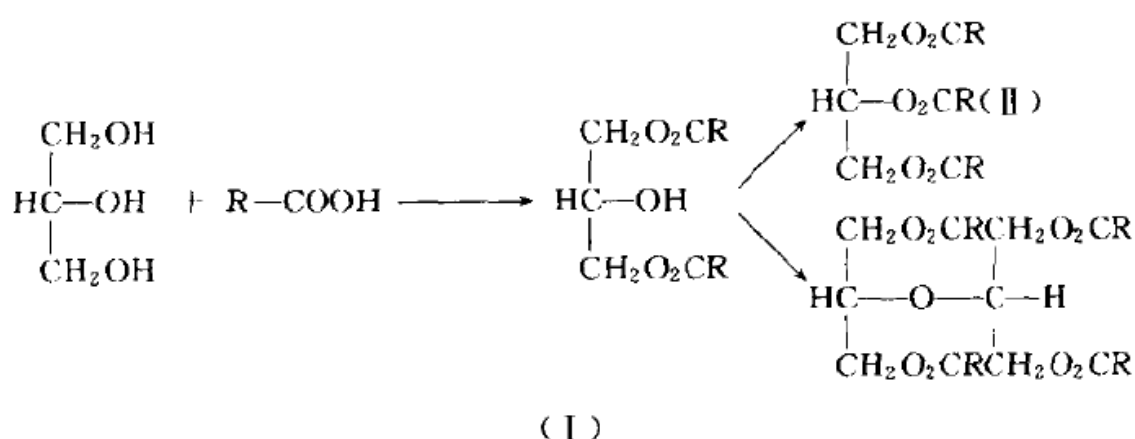
② 二元醇酯 如乙二醇酯，可由松香和乙二醇在温度为 $250\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，用锌粉或硼酸为催化剂酯化反应制得。



枞酸乙二醇酯是一种半可塑性树脂，可作胶黏剂和增塑剂，松香的锌或锌-钙混合盐用乙二醇部分酯化所得的产物可作为橡胶的增黏剂。

松香和乙二醇在 250~260 °C 下，用锌酚或硼酸为催化剂酯化可制得乙二醇松酯，它是一种半可塑性树脂，可作胶黏剂和增塑剂，松香的锌或锌-钙混合盐用乙二醇部分酯化的产物也可作橡胶增黏剂。同时，可视作二醇的缩水产物环氧化物在碱性催化剂存在下很容易与松香发生缩合反应，生成黏稠状的枞酸羟烷基。枞酸羟烷基酯还可以进一步和松香作用生成双酯，双酯是丁苯橡胶有效的胶黏剂^[10]。

③ 三元醇酯 3 mol 的松香和 1 mol 的甘油反应，所得产物是甘油二松香酯、三松香酯和一缩二甘油松香酯的混合物。



R-COOH 代表树脂酸

一般制法是把松香熔融并加入酯化器中，逐渐加入甘油，松香：甘油为 100：12，升温至 280 °C，保持一段时间后再升温至 300 °C，蒸出未反应的甘油和反应过程中所生成的水，否则将降低漆膜的耐水性和硬度。为了缩短反应时间，常用锌粉或氧化锌作催化剂。具体的例子是取 3000 kg 松香在 CO₂ 下熔融，于 250 °C 开始加入 330 kg 甘油，再于 280 °C 酯化 6 h，然后把挥发性组分减压除去，得到 3100 kg 具有软化点 65~75 °C、酸值小于 10 的产品。甘油松香酯的应用主要在涂料和胶黏剂工业。各种甘油松香酯的性质列于表 9-5。

④ 四元醇酯 以季戊四醇酯为代表，其外观极似松香，成不

规则透明片状固体，但表面更具光泽。松香季戊四醇树脂可溶解于煤焦油、酯类及松节油等溶剂，不溶于醇类溶剂，部分溶于石油醚类溶剂，与植物油混溶性较好。本品具有色浅、不易泛黄、热稳定性好及附着力强等优点。

表 9-5 各种甘油松香酯的性质

项 目	甘油二枞酸酯	甘油三枞酸酯	一缩二甘油枞酸酯
对水的反应	较易受侵蚀	抗水性强	抗水性强
对乙酸乙酯	不稳定的溶液	不溶	可溶
对石油溶剂	部分溶解	部分溶解	可溶
对硝基纤维素	不混溶	不混溶	可混溶
对醇	部分溶解	不可溶	可混溶
结构特点	不确定的	紧密的	链式结构
熔点/℃	60~70	15~60	90~100
相对分子质量	660	944	1302

为了获得醇溶性季戊四醇松香酯，需加过量季戊四醇与之反应。例如由 320 份松香（酸值 175）和 35 份季戊四醇，在 CO₂ 气氛中，加热至 250~260 ℃，经 6 h 的酯化反应即可制得。酯化反应的程度可根据析出水的毫升数和酸值下降的程度来判断，与松香和甘油的反应相似。锌粉和硼酸等对此酯化过程也有良好的催化作用。

由于季戊四醇松香酯具有分子量较大、酸值低、硬度和熔点都较高等特点，广泛用于船体、飞机、坦克等的涂料和防水、防火织物及绝缘漆的制造等方面，近年也大量地用于油墨和胶黏剂工业，与植物油热炼聚合可应用于酯胶酚醛漆，在热熔胶、胶黏剂、不干胶中加入可改善粘接力，降低成本。

此外，其部分酯化产物和环氧丙烷反应，所得的聚醚酯也可作聚氨基甲酸酯泡沫塑料的原料。用多元醇如季戊四醇、甘油、木糖醇、双甘醇或其混合物与松香部分地酯化（30%~35%）的产物也被称为高绝缘性不结晶的改性电缆松香。它在有机溶剂中作电缆填充剂时不结晶。而歧化松香的季戊四醇酯也是一种很有用的化学助剂——增黏剂。松香季戊四醇酯和乙基纤维素等配合也被用于可剥离性塑料防锈保护层的制备。

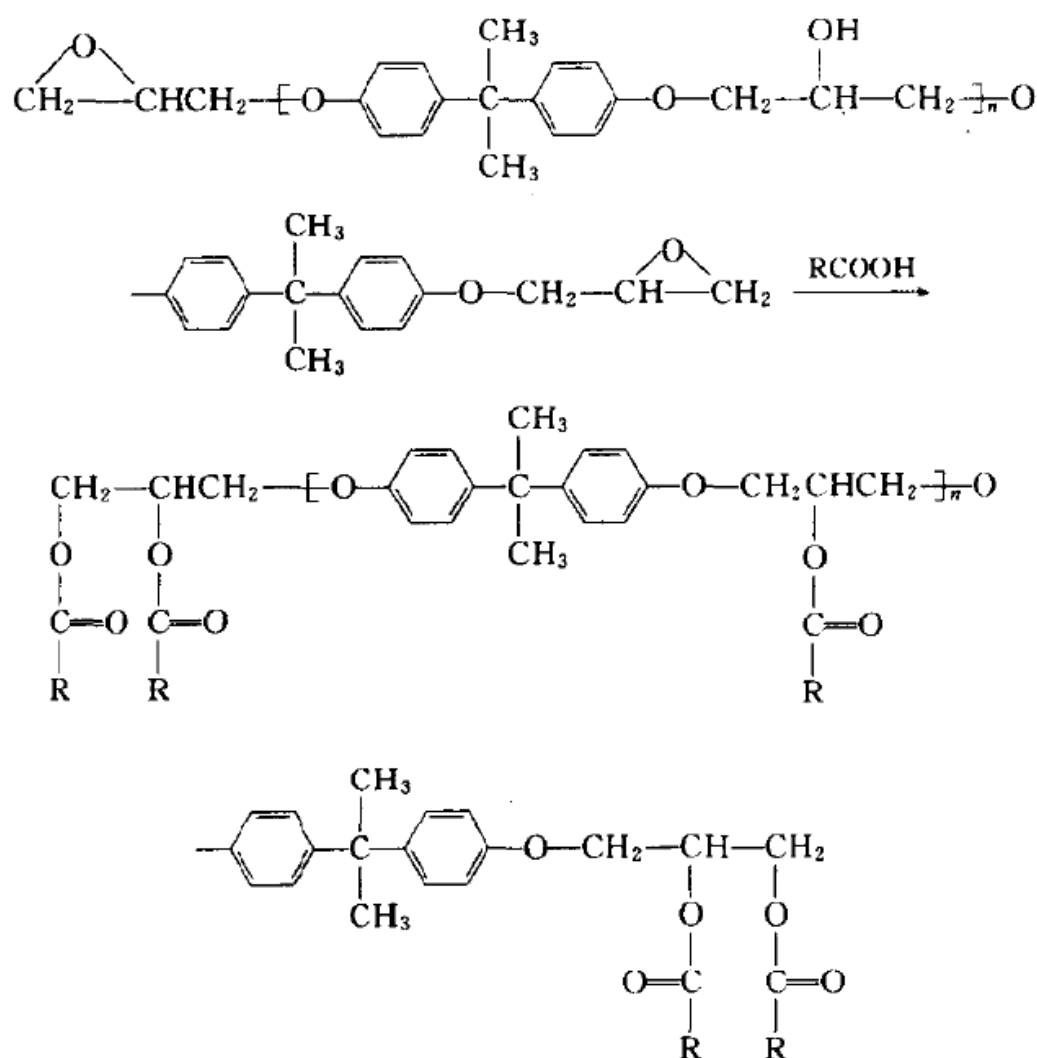
⑤ 山梨糖醇松香酯 山梨糖醇是含有 6 个羟基的多五醇，但

由于易脱水的原因，故在与松香反应时实际上平均只有 2.5~3 个羟基参与酯化反应。反应所得的山梨糖醇三松香酯 80 份和聚氯乙烯 100 份以及山梨糖醇 50 份可成一种热熔性胶黏剂。

⑥ 环氧化油松香酯 松香和环氧化豆油一起，在 280℃ 加热 2 h，可得酸值为 5~15 的产品。作为表面涂料使用时，具有保持鲜艳的光泽和耐候性好并具有附着力强等优点。

⑦ 多羟基高聚物的松香酯

a. 环氧树脂也可看作是多元醇，也可与松香中的羧基发生酯化反应生成环氧树脂-松香酯：



RCOOH 代表松香的树脂酸

环氧树脂-松香酯可以用来制备耐寒性、耐磨性和色调稳定的涂膜。它和干性油相结合还可得到快干、耐水、耐碱的清漆。

b. 松香和聚乙烯醇反应所生成的聚乙烯醇-松香酯也被用于胶黏剂的制备。

⑧ 树脂酸乙烯基酯 把氢化或歧化松香溶于乙酸乙烯基酯中，在室温和枞酸铜、乙酸汞和浓硫酸的催化作用下进行反应即可得树脂酸乙烯基酯。

由氢化松香和乙酸乙烯基酯反应所得的树脂酸乙烯基酯，既可均聚，也可与氯乙烯、乙酸乙烯、丁二烯之类的单体进行共聚；同时也可与苯乙烯和丙烯腈三聚，而且含这种四氢松香乙烯基酯的材料很容易用过氧化物进行交联。

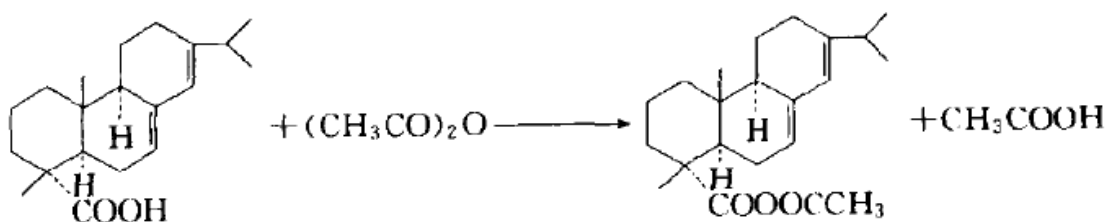
松香-顺丁烯二酸酐加成物（简称马来松香）与乙酸乙烯酯反应生成马来松香乙烯基酯。这类树脂酸乙烯基酯的均聚或共聚物已被应用于作为玻璃、金属表面涂料。此外也可作为纸张、玻璃、塑料及皮革等的胶黏剂。其用途还在不断扩大，因此可以认为是一种颇有发展前途的材料。

松香用多元醇部分酯化后的产物，再用 α, β -不饱和二元酸或酸酐处理，即得一种半酸半酯的混合物。此混合物再用乙烯基单体处理，可得松香乙烯基酯的共聚物。此共聚物具有很高的硬度、坚韧性和溶解度以及与硝基纤维素、聚氯乙烯、氯化橡胶、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、乙酸-丁酸纤维素酯都有很好的相溶性，可用于制造油墨、罐头涂料、地板磨光蜡、油漆、清漆和胶黏剂等方面。

综上所述，松香和各种类型的醇反应可得到相应的酯，故松香酯的种类甚多，完全可以预期，随着醇类来源的不断扩大，新的松香酯将不断涌现。因此，松香的酯作为松香的一种改性方法也将日益受到重视。

(3) 树脂酸酐

松香和乙酸酐一起加热制得树脂酸酐。例如，枞酸与乙酸酐反应生成枞酸酐。



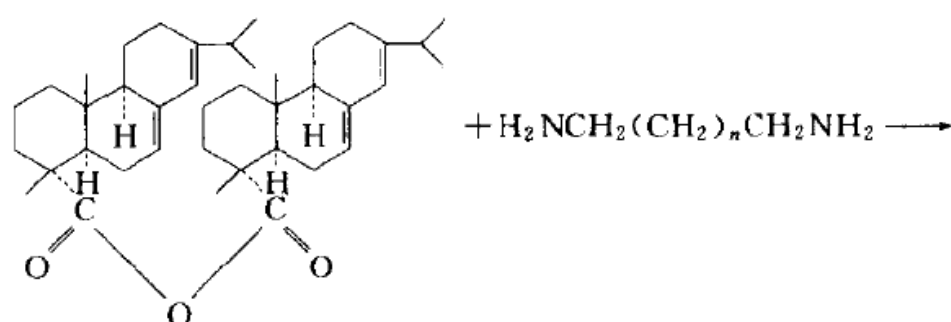
把松香和乙酸酐按 1 : 1 (质量) 的比例在 250 °C 加热 2 h, 同时除去所生成的乙酸和过量的乙酸酐, 操作重复至产品酸值小于 10 为止, 粗产品可在石油醚中重结晶提纯。

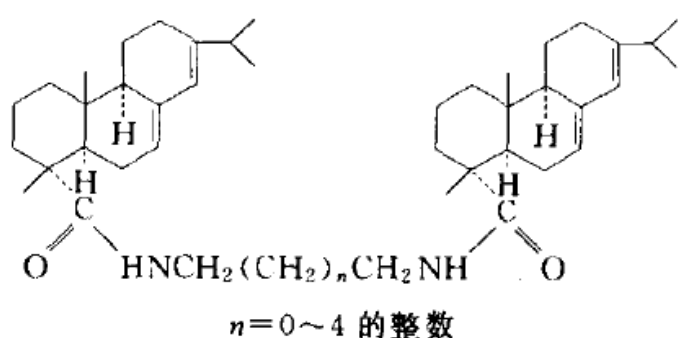
枞酸酐可制成分散性水溶液用作造纸胶料。其制备方法之一, 是将能与水结合的阳离子的、阴离子或非离子的表面活性剂先与水混合, 然后再与溶于有机溶剂 (这种溶剂与水不相混合) 的枞酸酐溶液混合, 使枞酸酐与含有分散剂的水溶液相乳化成为乳化液, 然后再分离除去有机溶剂。这种枞酸酐分散剂的均匀性好, 稳定性高, 贮存寿命长, 而且可以制成含固体量达 65% (以质量计) 高浓度的胶液。

枞酸酐具有较高的反应活性。例如它与原甲酸酯反应时, 几乎按定量的产率得到树脂酸乙酯; 而反应中所产生的甲酸乙酯则由于其沸点较低, 很容易蒸馏除去。用 5% ~ 10% 树脂酸酐和松香一起加热, 也可降低松香的结晶倾向 (95), 而且它与氧化钙的反应比松香与氧化钙的反应要容易得多。此外, 它还可与尿素、羟胺、胍以及这些化合物的衍生物发生反应, 分别生成酰脲、异羟肟酸 (氧肟酸) 和酰胍。这类化合物在工业上广泛用作抗腐蚀剂和各种工业用涂料添加剂和杀虫剂等。

(4) 树脂 (酸) 酰胺 (9)

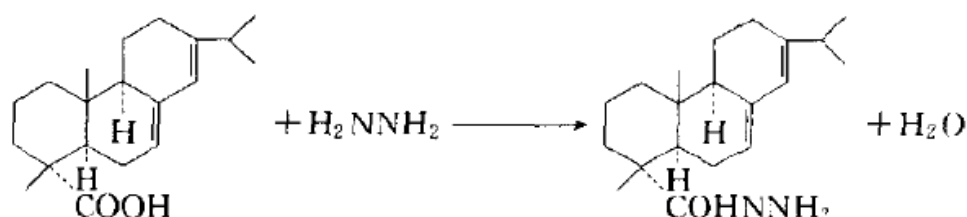
由树脂酸酐和氨或有关的胺类如苯胺、对-氨基苯酚在较温和的条件下作用, 也可得到树脂酸酰胺或其 *N*-取代物, 例如用碳 $C_{2\sim6}$ 的次烷基二胺与树脂酸酐在加热釜中, 在 310 ~ 350 °C 下反应也可得到如下式的酰胺:





(5) 树脂酰肼 (松香酰肼)

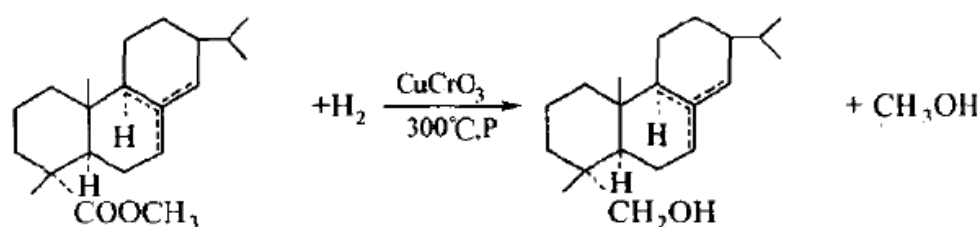
由树脂酸和水合肼反应得树脂酰肼，其反应式如下：



具体制备方法是 在由 10 份松香和 90 份甲醇所组成的溶液中，不断搅拌下加入 1.4 份水合肼，将反应混合物在 65 ℃ 蒸发即得 0.9 份松香酰肼（熔点 99 ℃）。由松香酰肼所组成的船底抗污漆，在海水中 12 个月仍表现良好的抗污特性。

(6) 松香醇

松香甲酯在 300 ℃ 和一定的压力下，以 CuCrO_3 为催化剂氢解得松香醇。其反应式如下所示。



松香醇是黏稠性透明物质，有较低酸值，约为 0.2，和高羟基值约为 4.8。松香甲酯在氢化过程中也会对部分碳碳双键氢化，所以产品中含有氢化程度不等的产品。其组成和特性列于表 9-6。

松香醇的用途是相当广泛的，主要用于多种树脂的增塑剂和改性剂。例如它不仅被用于由乙基纤维素、氯化橡胶、乙烯基树脂以

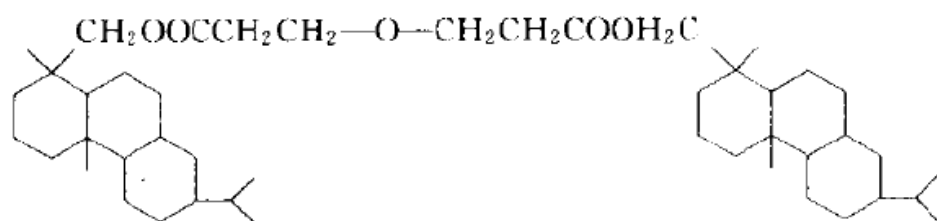
表 9-6 氢化松香醇的组成和特性

项 目		特性数据
组成/%	脱松香醇	14~23
	二氢松香醇	36~39
	四氢松香醇	38~50
	酯	3~8
	烃类	7~12
特征	酸值	0.4(最大)
	闪点/℃	185
	羟基值/%	4.8(最低)
	折射率(20℃)	1.526
	皂化值	15(最大)
	密度(25℃)	1.008
	颜色(罗维邦香树脂系列)	1.5A(最大)
	不饱和性(每 100g 氧化松香醇吸收氢的克数)	0.71

及硝基纤维素所组成的清漆中作为增塑剂；而且它与各种成膜物质一起，可以使它们的许多性质都得到改善，如与水溶性成膜物质、酪蛋白和玉米淀粉混合可改善其黏结力和颜色的稳定性；和非水溶性成膜物质一起可组成良好的压敏、热敏黏合带的胶黏剂；与乙基纤维素、乙烯基聚合物一起可组成热熔性涂料。氢化松香醇也常用于改善赛璐玢的抗水性、口香糖基质、防光致老化剂的添加剂、改善合成蜡，尤其是由氢化蓖麻油所制得蜡的性质以及作为塑料各线型聚酰胺、脲醛、酚醛、醇酸树脂等的外或内增塑剂等。

此外松香醇也可进行与酸类的酯化反应，产生一系列的衍生物，使其用途得到进一步扩大。

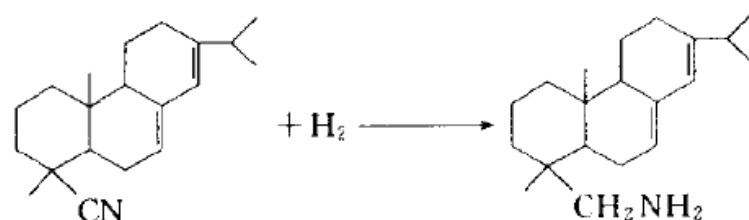
松香醇的有机或无机酸酯也是它的重要衍生物，大量的脂肪族或芳香族羧酸的酯是高熔点树脂状物质，少数是低黏性液体。水杨酸和香豆素酸的酯可作防紫外光的保护剂。氢化松香醇与由 1 mol 二(2-氰乙基)醚和 2mol 水解产物酯化，可得如下式的双酯，是一种很好的增塑剂。



(7) 松香腈与松香胺

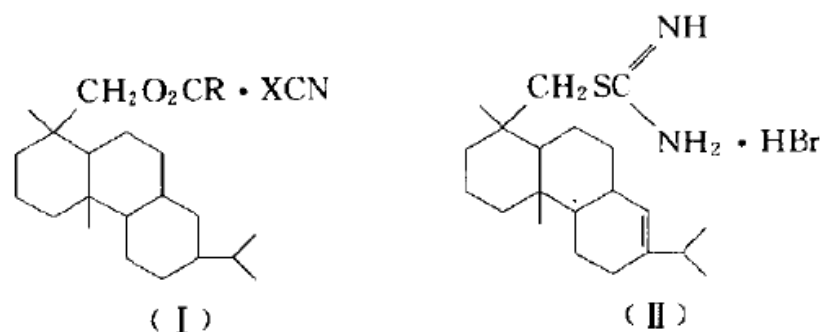
用松香和尿素在 200°C 以上反应也可得到在红外光谱中在 2210 cm^{-1} 处显示腈峰的浅黄色的黏液状的松香腈。松香腈为黏性油状物，具有如下特征数据：沸点 $235\sim 250^\circ\text{C}$ (20 mmHg ，即 2666.44 Pa)，酸值 $10\sim 15$ ，碘值约 150 。它主要用途是作为制备松香胺的原料；另一部分也被用于纤维制品、涂料的稳定剂、聚乙烯型化合物的增塑剂或润滑油添加剂。

松香胺是目前在某些技术领域起着重要作用的产品。工业上一般是通过松香腈在高压条件下加氢制得。



(8) 松香的含硫衍生物

以松香醇或松香醚为原料可制得一系列含硫衍生物。例如把松香醚和卤代有机酸作用，然后进一步与硫（或 Se 、 Te ）氰酸盐反应可得如下式（I）的化合物：



（I）式中 R = 芳基或脂肪族基团， $\text{X} = \text{S}$ 、 Se 、 Te ，（I）被用作杀虫剂、浮选剂、湿润剂；而（II）即二氢松香烃基异硫尿氢溴酸盐，以 $1:10000$ 的浓度可用作消毒剂。

9.4.2 双键上的反应

从树脂酸的结构中可以看出，除了羧基之外，双键就是它的第

二个化学反应的活性中心。由于枞酸型树脂酸中的双键是共轭的，反应活性比较高，所以基于双键的反应要比以羧基为基础的反应复杂得多，而且其衍生物数目也比后者多得多。因而这类反应无论在松香的研究或应用方面都占有非常重要的地位。所谓松香的改性在很大程度上就是以这类反应为基础，通过往树脂酸中的双键引进适当的基团，就可以使它们具有所需要的性质。

(1) 氢化、脱氢以及歧化松香

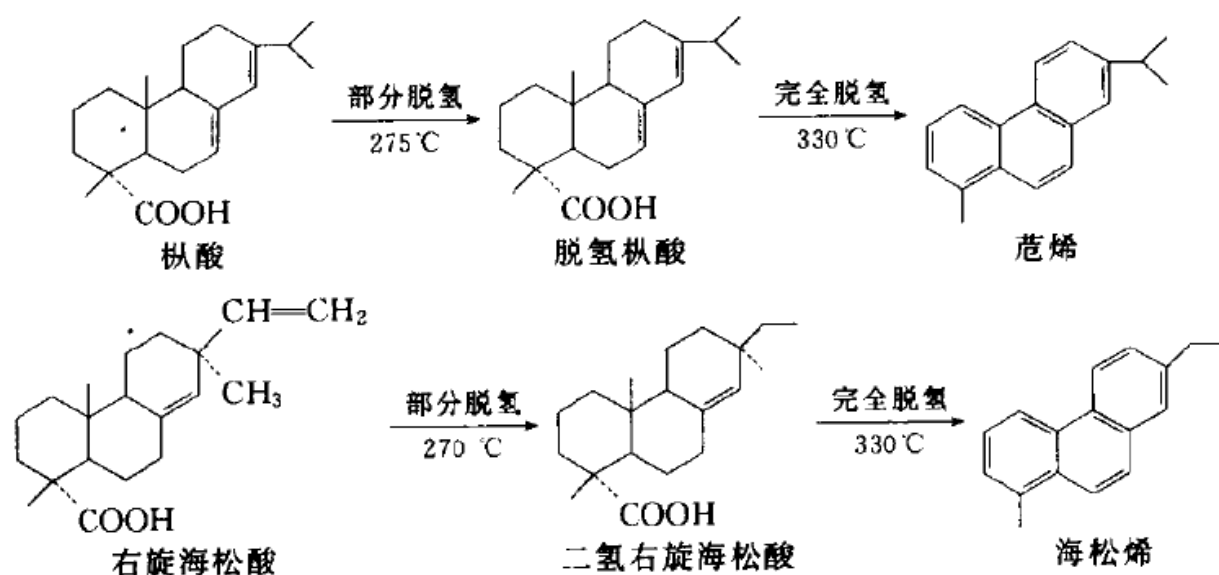
① 氢化松香^[2,3] 松香比较容易发生氧化反应。为了防止松香氧化反应的发生，需要对松香进行氢化。氢化是降低松香对空气中氧的敏感性的一种较好的方法。

松香的氢化是以 Pd-C、Ni-Si-Mn 合金或 Ni 等作催化剂，在较高的氢气分压下，使其双键逐渐达到饱和。由于松香树脂酸结构的特殊性，它比一般的双烯较难氢化。一般来说，饱和第一个双键比较容易，这是由于第一个双键受共轭的活化，易被氢化。用烃类溶剂如甲基环己烷可有效地进行氢化。当第一个双键被饱和以后，共轭体系被破坏，在同样的条件下氢与第二个双键的反应就难于进行。很多时候氢化只是进行到第一阶段为止，为了达到深度氢化，就必须改变氢化条件。氢化反应的方法是用甲酸镍为催化剂，升温至 160~180℃，甲酸镍分解为金属镍，通氢气（40~60 L/(h·kg)），若用废氢气或用加入 10% 二氧化碳的氢气进行氢化时，可明显地降低脱羧反应，氢化反应适宜的温度为 230~235℃。反应过程中，开始 20 h 内氢化进行较快，约有 75% 的松香被氢化，而后 20 h，氢化则不到 25%。要制取碘值小于 10，即相当于枞酸型和非枞酸型树脂酸含量不高于 50% 的产品，大约需要经过 40 h 氢化才能达到。关于氢化的程度可按碘值和未氢化的枞酸的含量来确定，也可用分光光度法确定枞酸的含量。

由于氢化松香具有较高的抗氧化性能，在空气和光照下不被氧化和不变色，无结晶趋势，脆性小，黏结性强，能长期保持弹性、颜色浅、无特殊气味等优点，因此在工业上有广泛的用途。例如，其钾或钠皂是合成橡胶的良好乳化剂。松香皂留在橡胶中可作活

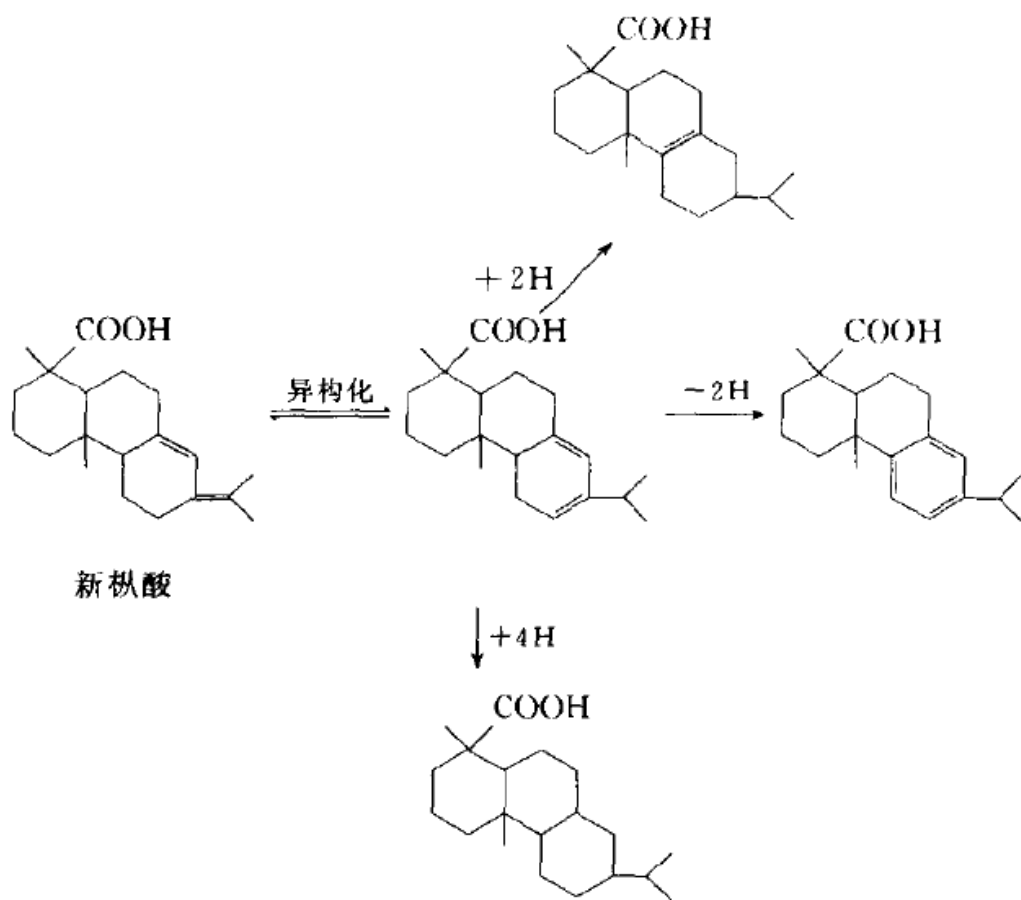
性填料，既是增塑剂又是增黏剂，而且含松香皂的工业废水也容易净化，此外也是天然或合成橡胶极好的软化剂；在胶黏剂工业常作为增黏剂而用于热熔、压敏、橡胶型胶黏剂中；在涂料工业，如用深度氢化松香为原料制备涂料能长期保持颜色和漂亮的光泽。10% 氢化松香与 90% 氧化锌和邻-乙氧基苯甲酸混合，可用作补牙胶黏剂填充各种牙洞。

② 脱氢松香 使树脂酸脱氢变成具有芳环结构的化合物也是提高松香抗氧化能力的方法之一。以硫和碘或其一作催化剂，在加热条件下，使树脂酸脱去两个氢原子而变成对氧相对稳定的具芳环结构的产物——脱氢松香。当然脱氢过程也是相当复杂的，可能是由于枞酸型树脂酸在脱氢反应中，释放出的氢容易被右旋海松酸型树脂酸所吸收的原因。故两者反应产物有所不同，前者为脱氢枞酸，后者为二氢右旋海松香酸。但两者在更高的温度下都将继续脱氢，分别生成蒈烯和海松烯。



③ 歧化松香 松香的歧化过程可以看作是氢化和脱氢相结合的过程，但反应中，不需要外加氢气，而是由树脂酸分子间发生氢的移动反应，即从一个树脂酸分子分离出的氢加于另一个树脂酸分子上，其结果使得两个分子各自成为芳环（脱氢枞酸）和脂环（四氢枞酸）的结构，因而使松香对氧的稳定性大大提高。歧化反应产物也是相当复杂的，一般认为歧化产物主要是由脱氢、二氢、四氢

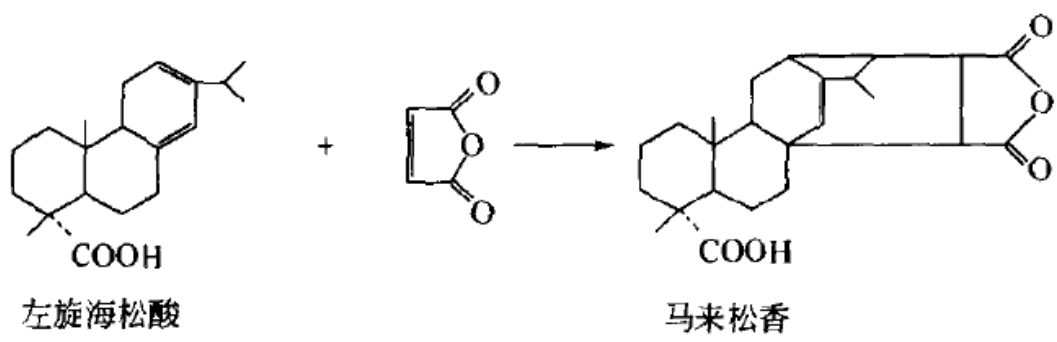
松香酸所组成。以新枞酸为例，其歧化反应过程如下式所示：



歧化松香可以用作乳化剂，压敏胶黏剂等的原料。

(2) Diles-Alder 反应

① 松香与马来酸酐的加成反应 松香与马来酸酐的反应是一种典型的双烯加成反应。所得的加成物简称马来松香。左旋海松酸与马来酸酐反应，其反应式如下。



马来松香具有耐光、耐氧化和软化点高等优点。在造纸工业，它不仅可提高纸张抗水性，而且还可节省松香和硫酸铝的用量，是一种比较理想的胶料。它一经酯化用途更为广泛，如经多元醇酯化

即得马来松香树脂。它与绝大多数的制漆原料如干性油、醇酸树脂、氯化橡胶等都有很好的相容性。因此又是一种很有价值的涂料和油墨的原料，是目前用途最广、产量最大的改性松香产品之一。

由于在枞酸型树脂酸中，左旋海松酸的共轭双键是在同一环上，特别有利于双烯反应的进行。当松香与马来酸酐反应时，除了左旋海松酸在室温下就能反应外，其他的树脂酸不能直接和马来酸酐发生加成反应，只有在酸催化下其他枞酸型树脂酸异构化为左旋海松酸后，才能发生反应生成加成产物。

纯的马来松香可由树脂酸松香与一定量的马来酸酐在加热的条件下反应制得。由于反应是放热反应，反应一经开始将自发放热使温度上升，在 $140\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应数小时，再于 $180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h，反应即告完成。例如，取松香 100 g 置于 500 ml 烧杯中，加热使其熔融并升温至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后，马来酸酐在不断搅拌下慢慢加入，升温至 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 2~3 h，将反应物倾于浅盘内，冷却、粉碎后溶于 200 g 冰醋酸中，加热回流、冷却、结晶析出乳白色晶体，减压过滤，并以少量冰醋酸洗涤、滤干后再置于固体 NaOH 干燥器中脱去残余的乙酸。产生晶体熔点 $224\sim 227\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，收率较高。

马来松香可以作乳化剂、增塑剂、压敏胶黏剂、胶黏剂、合成橡胶助剂等的原料。马来松香的甘油酯或季戊四醇酯也是胶黏剂、油墨和涂料的重要原料。

松香和马来酸酐反应当温度达到 $190\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，再用季戊四醇酯化可得酸值为 $19\sim 20$ 、黏度 $200\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、在矿物油中溶解度为 $(64\pm 5)\%$ 的树脂，由于这种树脂与矿物油或天然干性油都有很好的相容性，因此在油墨中广泛用作载色体，并使油墨具有良好的光泽和快干等特点。马来松香季戊四醇酯和乙烯-乙酸乙烯共聚体配合，可制成橡胶的优良的胶黏剂。使用这种胶黏剂时，橡胶制品表面无需经过粗化即可进行粘合。

由马来松香树脂（酸值 ≥ 100 ） $5\%\sim 50\%$ 和 $\geq 1\%$ 的溶剂，如乙二醇以及用胺类如三乙烯基四胺调节 pH 值为 $6.0\sim 8.0$ 的混合物，可作为用于印刷票证、文件等所谓保险纸用的油墨和颜料的胶

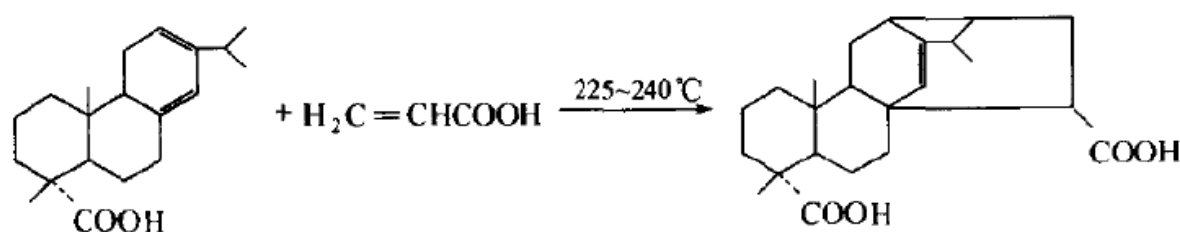
黏剂。这种保险纸可防止机械的涂抹和化学的破坏，如用次氯酸盐的破坏，以及可抵抗溶剂如水、醇、二醇、酯和酮的作用^[4]。

马来松香乙烯基酯是由 0.5 mol 的马来酸酐和左旋海松酸加成，再与 9.5 mol 的乙酸乙烯基酯在 20 ℃ 和硫酸汞-硫酸催化剂存在下进行酯交换，反应 4 h 后，混合物保持 48 h，然后用乙酸钠处理即得 88% 马来松香乙烯基酯。它经聚合所得的聚合物或共聚物（与氯乙烯、乙酸乙烯等）可用于玻璃或金属表面涂层和作为多种材料的胶黏剂。

马来松香与高分子量的伯醇等配合用于热熔性的、与混凝土有很好黏着力、具抗冲击性能的公路交通标记材料；马来松香与聚酯树脂等配合可制得具疏水性交通涂料，水接触角可达 102°；由马来松香和邻苯二甲酸二烯丙酯以及乙烯-乙酸乙烯共聚体等混合而制得的交通涂料具有高度的耐久性。

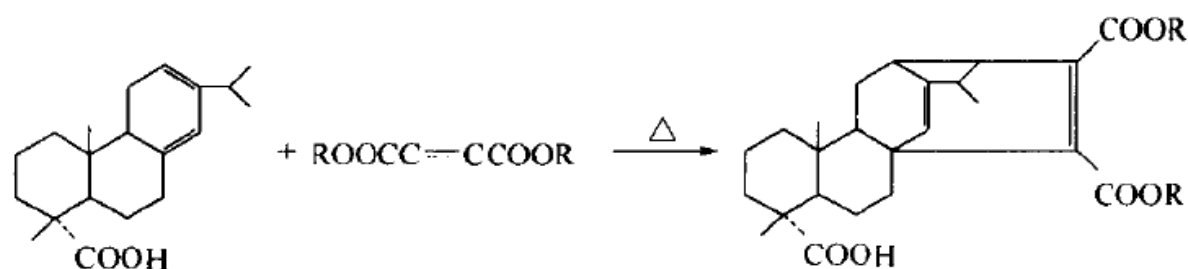
马来松香和含羟基的乙烯类单体如 2-羟乙基丙烯酸酯反应而生成低聚物，与乙烯类单体混合组成可交联硬化的黏合性好且表面硬度高的涂料。这种马来松香不饱和酯既可聚合又可与其他乙烯类单体共聚，其应用面将是相当广泛的。

② 松香与丙烯酸的加成反应 松香与丙烯酸反应生成松香的加成物，反应式如下所示。



松香和丙烯酸的加成物与二乙烯基三胺反应，所生成的聚酰胺（软化点 77 ℃）可作环氧树脂的固化剂。松香和丙烯酸的加成物也作为二元酸成分而用于合成不饱和聚酯树脂，并可用作胶黏剂和压敏或热熔胶黏剂，其粘合效果和防老化性能都很好。

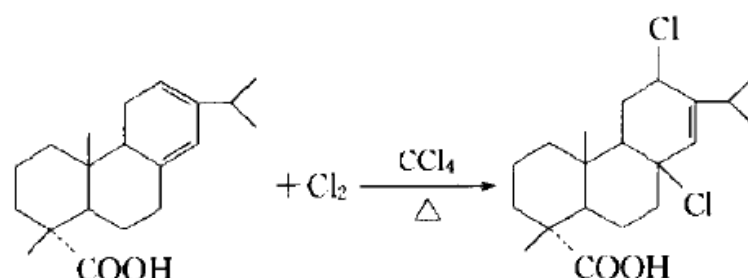
③ 松香与其他不饱和烃的反应 松香与乙炔二酸二乙酯反应生成双烯加成的产物，反应式如下。



松香还可以与丙烯腈、丁烯、异戊二烯、异丁烯、二乙烯基苯等反应，生成的双烯加成产物都是胶黏剂的很好的原料。

9.4.3 松香的氯化反应

早期的松香氯化工作是把松香溶于溶剂中，在四氯化碳存在下，加热条件下通氯气与之反应，可得含氯的氯化产物。反应式如下。



此外在熔融的松香中通入氯气与松香反应，得到的氯化枞酸和三羟基硬脂酸反应的产物可作为胶黏剂使用。

用 SO_2Cl_2 为氯化剂也可以对松香进行氯化反应。由于松香和氯化剂 SO_2Cl_2 反应。使松香及其衍生物具有抗氧化性、阻燃性等特性，这种改性方法具有重要的意义。

氯化松香的制备方法为将松香或其酯先溶于四氯化碳，然后再溶于苯中，所得溶液加热至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ ，再加入引发剂（松香用过氧化二苯甲酰，松香酯用对-异丙苯氢过氧化物）。引发剂与被氯化物质的摩尔比为 0.01，然后慢慢滴加氯化剂如 SO_2Cl_2 （以 4 倍过量），反应可连续进行，直至松香中的双链被破坏为止。最后产物用沉淀法分离，所得氯化松香及其衍生物在工业上具有广泛的用途。

氯化松香甘油酯和硝基纤维素以丙酮为溶剂，在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 反应，可制得高弹性和高硬度的树脂。氯化松香甘油和环氧树脂以及二聚合种子油脂酰胺，按 1 : 1 : 1 比例混合，然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 15 min 可得不溶于有机溶剂和具抗火焰性、耐候性、耐热性、抗机械

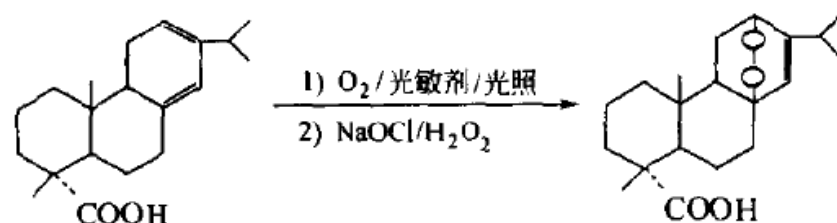
冲击性能均良好的树脂。

9.4.4 松香的聚合反应

松香中的树脂酸容易发生聚合反应生成聚合的松香。聚合后不饱和性降低、抗氧化能力提高、酸值下降、分子量增大、软化点提高、结晶性下降且和其他树脂的混溶性提高，因此它比一般松香具有更广泛的用途。例如用聚合松香制甘油酯时可以节省甘油；由聚合松香制得的金属盐或酯也更适用于制清漆、油墨、胶黏剂或热塑性塑料等等，从而提高了松香的使用价值。松香的聚合有两种，一种是在有机溶剂中的酸催化聚合，常用氯仿、苯、醋酸、汽油等作溶剂， H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 等作催化剂制得较高分子量的树脂。该类树脂适用于制油墨、胶黏剂、纸张添加剂等。另一种是松香的热二聚合，脂松香在惰性气体中加热至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $15\sim 20\text{ min}$ ，然后立即进行减压蒸馏，蒸出松节油、萜烯等。残余物主要是二聚松香，约占总量的 $15\%\sim 30\%$ 。二聚松香的季戊四醇酯或其锌盐可以用作再生橡胶基的胶黏剂。

9.4.5 松香的环氧化反应

松香容易发生氧化反应，为了提高松香对氧的稳定性，提高其软化点以及保持其颜色的稳定性，可以使它形成环过氧化物。例如，左旋海松酸采用光敏氧化的方法制得环过氧化物，反应式如下。



环过氧化物中环氧基的化学活性很强，它可与许多化合物发生加成反应，生成一系列有用的衍生物。这些衍生物可用于塑料、涂料、胶黏剂等工业部门，它也可用作聚氯乙烯的稳定剂和增塑剂。

松香的化学性质极活泼，能发生很多的化学反应，上面虽然介绍了一些松香的化学性质，但是松香与甲醛的加成反应，与苯酚的作用，松香的羰基化反应等等并没有介绍，这些松香的化学反应的

衍生物在化学工业方面都是十分有用的原料。这些将在松香的应用部分再作适当的介绍。

9.5 松香的应用

大部分松香是直接用于胶黏剂、造纸、涂料、肥皂和油墨等的生产上。由于松香有易氧化、软化点低等缺点，因此涂料行业常利用树脂酸的羧基反应制成树脂酸酯和树脂酸盐，再加以利用；而合成橡胶及油墨行业等则利用树脂酸的双键反应制成歧化松香、聚合松香、氢化松香等再行利用。

在橡胶工业上，松香常用作软化剂，使橡胶柔软化，易于捏和，并使填充剂易于分散，赋予橡胶以可塑性而便于以后在加工过程中用螺旋挤出。此外，又可帮助颜料分散，于橡胶中使制品表面光滑。含松香 2%~6% 的橡胶能增加其抗撕裂强度和弹性。在合成橡胶工业上，如丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶的生产均用歧化松香钾皂作乳化剂。20 世纪 70 年代以来世界各国每年用于合成橡胶方面的松香占世界松香总产量的 20% 左右。使用歧化松香作乳化剂可使橡胶的粘接力增强，耐热强度可提高 25%，耐磨损强度及抗撕裂强度均较普通丁苯橡胶好。与天然橡胶混炼时，黏结性能有很大的改善。无论是橡胶基胶黏剂、合成树脂基胶黏剂或植物成分胶黏剂，通常都用松香作为胶黏剂成分。松香基材料一般适用于热熔性胶黏剂、压敏胶黏剂和橡胶胶黏剂。热熔性胶黏剂的基本成分是石蜡、乙烯-醋酸乙烯共聚体和松香及其衍生物。松香的加入主要是增加胶黏剂的强度、柔软性和黏合性能。热熔性胶黏剂可用于书刊装订、长统橡胶靴制造、家具制造及包装工业。自从 1807 年伊利（Illig）首先将松香胶料和明矾一起用于纸张施胶之后，造纸工业就成为世界上消耗松香最多的部门之一。使用松香做成的各种纸张施胶可防止墨水浸散，改善强度和平滑度，增加耐磨性，或防止过多的吸收润湿水和在印刷时的掉毛。结晶松香不宜于制松香胶，因为结晶体难皂化，在纸张上形成斑点，并且在制造胶料的过程中容易将管道堵塞^[7~9]。

由于松香易溶于酒精、汽油、松节油和其他有机溶剂中，所以松香是油漆的基本原料之一。在制造松香基干性油时，常将松香转变为树脂酸盐，然后和干性油（如桐油）一起熬炼，并加入挥发性溶剂，制成各种涂料。在涂料中加入各种颜料一起熬炼，可制成磁漆。松香在道路涂料上亦有重要用途。为了在高速公路、机场、码头等交通繁忙的地方显示一种反光的标志，常常使用一种热塑性涂料，将其涂布在道路的分界线、边线、横道线和安全带，使驾驶员能从最远的地方清楚地辨认路标。这种涂料由热塑性树脂、增塑剂、颜料、填充料、反光材料和驱水剂等组成。热塑性树脂主要是马来松香与多元醇作用生成的马来松香酯，也可用聚合松香、歧化松香多元醇酯。我国油漆涂料行业是使用松香最多的部门之一。（油漆）涂料生产平均耗用松香 5%~6%。在国外由于石油化工的发达，合成树脂已逐步代替一部分松香作为（油漆）涂料的原料，但松香作为来源广泛的天然树脂，具有易干燥和涂膜光滑的特点，始终是（油漆）涂料的基本原料之一。

松香在油墨工业中主要用作载色体并增强其附着力。油墨中若缺乏松香，则印刷成品的墨迹呆滞，模糊不清，我国印刷油墨中约含有 7% 的松香。当用作胶版印刷油墨时，常用酚醛改性松香，要求软化点为 160~175℃，酸价在 20 以下；当用作照相凹版印刷油墨时，常用松香金属盐，软化点 125~135℃，酸价 95 以下。如用聚合松香代替普通松香，则可制造各种专用油墨，如制造汽油印刷油墨代替甲苯油墨；制造罩光油墨代替古巴胶；制造胶印油墨代替双酚树脂，从而为松香开辟更多的用途。

氢化松香甘油酯与天然树胶、蜡、乙酸乙烯等一起加热熔融，然后加香料、砂糖及色素等调匀，可制成口香糖。由于松香有良好的电绝缘性能，中国电缆工业使用松香作为绝缘材料已有多年历史。松香和电木及其他人造树脂相混可用来浸涂线圈。松香在建筑材料工业上主要用做混凝土起泡剂和地板花砖黏结剂。松香也用作氯乙烯石棉瓷砖的胶黏剂。松香和亚麻油、碳酸钙、木炭、颜料等在一起混合可制造地毯瓷砖。用松香的主要成分——枞酸可以合成

一系列光学活性和生物活性物质，这些物质对人体、其他生物体或有机物起特殊的作用。松香在金属加工工业中用做助焊剂和金属抛光剂。松香是一种弱酸性物质，能除去金属表面的氧化膜，并轻微地刻蚀金属表面。因此，许多焊药中都含有松香。松香助焊剂对金属表面有很高的活性，而对金属没有腐蚀作用。

总体而言，松香的利用实际上是指其中所含树脂酸的利用。它也犹如在结构上具相似性的菲及其衍生物一样，是一种具有优良特性而又尚未得到充分有效地利用的资源，因而松香至今仍有“尚未开发的化学宝库”之称。

(1) 松香在胶黏剂上的直接应用

① 用松香配制的粘接金属和混凝土的胶黏剂

原料及配比（质量） a. 松香 1%~10%，多元醇 5%~20% 和金属氧化物（Zn、Mg、Ti）1%~10%，合成异戊二烯橡胶（相对分子质量 $1.1 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ ，不饱和度 88%~91%，胶凝部分 11%~15%）2%~20%，增塑剂 2%~15%，浮油 8%~40%，填料（适量）。b. 丁苯橡胶或异戊二烯、氯丁橡胶或丁基橡胶、氧化锌、高岭土、白垩、石蜡焦油、葱油、沥青、松香、树脂酸酯、硅或石膏，回收的废溶剂和废汽油以及甲苯或二甲苯。

性能及应用 研制了专用于封闭金属或混凝土结构的水平或垂直接头的胶黏剂，含固量 65%~95%，具有较高粘接强度。由配比制得的胶黏剂呈黑色，很均匀，不结块，不透水，对金属和混凝土的黏附性很牢，且能在 30~80℃ 的范围使用。

② 强力建筑胶黏剂

原料及配比（质量份） 废聚苯乙烯泡沫塑料 20~30 份，松香 1~3 份，泡沫（油漆）涂料 0~10 份，甲苯 30~40 份，滑石粉 0~30 份，重质碳酸钙 0~30 份。

制备方法 将上述各原料成分按一定的比例混合，加热成均匀的液体即可。

性能及应用 该胶黏剂粘接力强，防水，防晒，防冻，成本低，制备方法简单，适用于室内外装饰材料的粘接施工。

③ 一种应用于建筑装饰行业用的无苯毒阻燃灭火万能胶

原料及配比 (质量份) SBS (792, 791, 801) 110~135 份, 萘烯树脂 (低软化点) 125~135 份, 石油树脂 (工业) 50~80 份, 松香 (工业一级) 5~10 份, 交联剂 (工业) 0.1~0.2 份, 氯化石蜡-705~20 份, TCEP 阻燃剂 (工业) 5~10 份, 二氯甲烷 (工业) 100~200 份, 环己烷 (工业) 80~100 份, 三氯乙烯 (工业) 60~120 份, 四氯化碳 (工业) 60~120 份, 1,1-二氯乙烷 (工业) 320~520 份。

制备方法 首先将已称量好的交联剂、氯化石蜡、阻燃剂、二氯甲烷、环己烷、三氯乙烯、四氯化碳、1,1-二氯乙烷放入反应釜内, 在 5~30℃ 条件下搅拌 1~2 h, 之后, 再将 SBS (即: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物)、萘烯树脂、交联剂、阻燃剂等化学物质按一定比例混合, 搅拌均匀出料。

性能及应用 本产品与已有技术相比有如下优点: a. 绝无苯毒; b. 阻燃效果明显; c. 冬季在 -23~30℃ 胶液不冻结; d. 气味小, 粘接力强; e. 成本低于氯丁无苯阻燃万能胶。

④ 一种多功能胶黏剂

原料及配比 (质量份) 聚苯乙烯泡沫板 0.5~2, 环己酮 10~20, 聚乙酸乙烯乳液 5~10, 松香 1~6, 乙烯-乙酸乙烯共聚乳液 15~35, 重质碳酸钙 30~50, 滑石粉 4~10。

制备方法 将聚苯乙烯泡沫板、环己酮、聚醋酸乙烯乳液、松香、乙烯-乙酸乙烯共聚乳液、重质碳酸钙、滑石粉经混合、搅拌而成。

性能及应用 粘接强度高, 耐水性强, 成本低廉, 是建筑装饰用的理想材料。它的制备起到了变废为宝, 废物利用的作用。

⑤ 一种用于防水卷材的沥青基冷胶黏剂

原料及配比 (质量份) 90# 沥青 30~40 份, 乙烯丙烯共聚物 1# 2~5 份, 其门尼黏度 68~83, 121℃, 乙烯与丙烯的摩尔比为 3:1, 相对分子质量 $2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$, 90#~120# 工业溶剂油 20~56 份, 90# 汽油 0~35 份, 添加剂 3~9 份, 添加剂为萘烯、松香、

骨胶中的两种或三种，甲苯 0~5 份。

性能及应用 该胶黏剂无污染、粘贴强度高、低温柔性好，可作为 SBS 改性、沥青防水材料的专用胶黏剂，也可用于新建筑的防水处理及各种旧沥青卷材防水层的修补翻新。

⑥ 利用废旧苯乙烯为原料制造胶黏剂^[10]

原料及配比（质量份） 废旧聚苯乙烯 100 份，松香 6 份，二甲苯 200 份，邻苯二甲酸二丁酯 10 份，香精 1 份。

制备方法 将废旧苯乙烯处理干净并干燥，粉碎后溶于二甲苯溶液，将松香加热熔解后其溶液与聚苯乙烯二甲苯的溶液（或邻苯二甲酸二丁酯和香精）混合。

性能及应用 本方法工艺简单，生产成本低，且无污染，适合于聚苯乙烯材料、木材等的粘接。

⑦ 一种单组分胶黏剂

原料及配比（质量分数） 聚乙烯醇（1799）1%~10%，硫酸钠 0.05%~0.87%。蓖麻子油与环氧乙烷缩合物（EL-40）0.01%~0.56%，丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚（7010）0.05%~0.9%，羧甲基纤维素 0.005%~1.0%，水玻璃（1.38 g/cm³）0.5%~15%，硼砂 0.001%~0.5%，氢氧化钠 0.1%~5%，松香 0.5%~5%，水 61.1%~97.784%。

制备方法 将聚乙烯醇（1799），硫酸钠。蓖麻子油与环氧乙烷缩合物（EL-40），丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚（7010），羧甲基纤维素，水玻璃（1.38 g/cm³），硼砂，氢氧化钠，松香，水按配比在一定的温度条件下混合，搅拌均匀即可。

性能及应用 适用于胶合板、层压板、碎木板等木、竹制品的粘接。本胶黏剂不含有毒物质，不造成空气污染，符合环保要求。采用国内原料配制，原料充足，成本低廉。其剪切强力大于脲醛树脂，凡是用脲醛树脂的领域都可考虑（要经实验后）以该胶黏剂替代之，不改变原木材加工工艺，因此，实用性强，应用范围广阔。

⑧ 非极性材料的胶黏剂^[11]

原料及配比（质量份） 聚乙酸乙烯、聚乙烯醇缩醛物和丙烯酸酯乳液组成的改性丙烯酸酯树脂乳液为粘接物质 100 份；以丙酮 4 份、苯 6 份、乙醇 10 份、松香水 120 份组成溶剂；2,4-戊二酮和乙酸异丙烯酯组成的混合络合剂 3 份。

制备方法 由聚乙酸乙烯或/和乙烯-乙酸乙烯共聚乳液、聚乙烯醇缩醛物、丙烯酸酯乳液组成的改性丙烯酸酯的混合络合剂是由 4~6 个碳原子的二酮和乙酸异丙烯酯组成的混合络合剂。溶剂是由丙酮、苯或甲苯、乙醇、松香水组成的混合溶剂，上述三种组成之质量比为(77~82) : (8~12) : (8~12)混合制成胶黏剂。

⑨ 一种用于金属与非金属间粘合的胶黏剂

原料及配比（质量份） SBS20~25 份、CSPR5~10 份、MgO 和/或 ZnO1~2 份、稳定剂 5~10 份、氯化石蜡 0~5 份、甲苯 100~120 份、松香 10~30 份、C₅ 石油树脂 10~30 份、TDI5~10 份、BHT0.5~1.0 份，其中 SBS 与 CSPR 质量份之和等于 30 份。

性能及应用 该胶黏剂具有粘接强度高、耐热性能好和价格低的特点。用于金属与非金属间粘接。该胶黏剂的制备无需专用设备、操作简便。

⑩ 医用涂胶透气纸^[13]

原料及配比（质量份） EVA 树脂 5%~15%（其中 15% VA20%~80%，28% VA20%~80%，40% VA10%~20%）、松香 0.5%~10%或松香甘油酯 2%~10%、抗氧剂 0.1%~0.5%、硬脂酸 0.5%~5%、硅油 0.01%~0.1%和溶剂 70%~90%。

制备方法 将 EVA 树脂，松香或松香甘油酯、抗氧剂（如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等）、硬脂酸、硅油和溶剂（如甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷和汽油等）按配比在一定的温度条件下混合制成胶黏剂，放入改装的可加热的涂布机贮料槽。启动涂布机，将胶黏剂均匀的涂布于白色或着色圆筒卷纸或平叠纸上形成薄膜，控制其厚度，以 50~120℃通道烘干、分切、放入真空烘箱（20~45℃，600~700 mmHg，1 mmHg=133.22 Pa）内部 50~40 min 去除残留的微量溶剂后取出即得医用涂胶透气纸产品。

性能及应用 可应用于医疗器械包装塑料袋、盒或箱的封口，可显著提高环氧乙烷对医疗器械的消毒效果。

⑪ 用松香配制植绒胶黏剂

原料及配比（质量份） 乙烯-乙酸乙烯共聚物 45%，石蜡 25%，松香（软化点 413~433 K）30%。

制备方法 将乙烯-乙酸乙烯共聚物 45%、石蜡 25%和松香（软化点 413~433 K）30%在一定的温度条件下混合，冷却降温即得松香植绒胶黏剂。

性能及应用 在制造装饰布（或铺设地木砖）时，用松香配制的植绒胶黏剂施于材料的背基。背基施胶和植绒都用液体胶操作，通过加热罐加热使热熔胶熔融，用薄刀施胶，施胶量为 180~120 g/m²。然后将彩色纤维绒通过一个转动的印花网使设计好的图案植在织物上，立即冷却，整饰并卷筒。

⑫ 一种高强度压敏胶捆扎带^[12]

原料及配比（质量份） SBS 5~20 份，松香 5~50 份，松油 5~20 份，T202 0.06~0.48 份，T501 0.04~0.32 份。

制备方法 以 SBS、松香、精制松油、T202 0.06~0.48 份、T501 0.04~0.32 份制成的热熔压敏胶涂布在 BOPP 复合基材上。隔离剂采用硅橡胶及聚甲基硅烷。

性能及应用 该方法制成的胶带的断裂强度为 490 N/cm 以上，180°剥离强度≥1000 g/cm。可以广泛用于各种包装箱的捆扎及密封。

⑬ 一种纸塑胶黏剂^[14]

原料及配比（质量分数）：松香 6%，聚乙烯醇 12%，乙烯-醋酸乙烯乳液 46%，失水山梨醇单月桂酸酯 0.5%，甲醛 2%，聚氧化乙烯醚 0.05%，甲苯 5.8%，硼酸钠 0.15%，醋酸乙烯 2%，丙烯酸丁酯 5.8%，共聚催化剂 0.05%，邻苯二甲酸二丁酯 0.15%，碳酸氢钠 0.5%，纯水 1.9%。

制备方法 将松香粉碎成末溶于 30~40 ℃ 的温水中，再加入聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯乳液拌匀，升温 70 ℃，保温 30 min 后

将失水山梨醇单月桂酸酯、甲醛、聚氧化乙烯醚、甲苯、硼酸钠加入溶液中拌匀。升温 90℃后滴加乙酸乙烯、丙烯酸丁酯、共聚催化剂，滴加完毕后保温 25 min，降温至 60℃，加入邻苯二甲酸二丁酸、碳酸氢钠拌匀，冷却，出料。

性能及应用 用于纸塑胶黏剂，具有耐折、耐水、高强度、易回收的特点。

⑭ 瓦楞纸淀粉胶

原料及配比（质量分数） 草酸 2%~5%，纤维素 5%~10%，明矾 3%~8%，尿素 7%~12%，白糖 7%~12%，松香 12%~18%，海泡石 12%~25%，滑石粉 8%~10%，白润土 20%~35%。

制备方法 按一定比例选取草酸、纤维素、明矾、尿素、白糖、松香、海泡石、滑石粉、白润土，经粉碎、过筛、混合、包装而制取。

性能及应用 无毒无害，使用本复合剂配制的纸板胶防潮性能好，保质期达 15 个月以上，机速提高 2~3 倍，可降低生产成本 20%~25%，制成的瓦楞纸板黏合强度达 69 N/(楞 10 cm)、抗压力达 176.4 N/楞 10 cm，具有较好的经济效益和显著的社会效益。

⑮ 一种灭蚊胶

原料及配比（质量份） 胶体定型剂 20.46~23.03、诱蚊剂 0.46~2.17、灭蚊剂 0.1~0.2，所述胶体定型剂组分包括麦制稀糖，蜂蜜，蓖麻油，松香；诱蚊剂组分包括鲜鸡血，鲜牛奶，复合维生素 B 滤液；灭蚊剂采用速灭杀丁。

制备方法 其生产工艺流程为原料处理、配制半成品、配制灭蚊胶、涂抹滤纸、密封保存。

性能及应用 本灭蚊胶不产生烟、雾、尘，对人体无害，对环境无污染，灭蚊效果很好、生产设备简单。

⑯ 一种聚氯乙烯人造革的胶黏剂^[15]

原料及配比（质量份） 由 67~85 质量份的 SBS，15~33 质量份的 CPVC，68~85 质量份的 MMA，0~10 质量份的 AA，

300~400 质量份的甲苯, 100 质量份的丁酮, 1~2 质量份的 BPO, 1~2 质量份的 BHT, 0~50 质量份的松香或萜烯树脂组成, 其中, SBS 与 CPVC 质量份之和等于 100。

性能及应用 本胶黏剂具有稳定性好、成本低和粘接强度高的特点, 适用于聚氯乙烯人造革的胶黏剂。

⑰ 一种新型芯砂胶黏剂^[16]

原料及配比 (质量份) 麦粉 3 份, 米粉 1 份, 植物油 3 份, 环氧树脂 0.2 份, 松香 0.8 份。

制备方法 将麦粉、米粉、植物油、环氧树脂、松香按配比在一定的温度条件下混合搅拌均匀。

性能及应用 此胶可作芯砂胶黏剂。市场上使用的是黄糊精与合酯油混合而成的芯砂胶黏剂, 其使用过程中对工人有刺激作用, 使用后废弃物对环境有污染。本胶黏剂成本低, 干、湿强度高, 分散性好, 对环境无污染。

⑱ 一种防水冷粘胶黏剂

原料及配比 (质量份) 由沥青 30%~40%, 机械油 3%~10%, 石棉绒 2%~5%, 松焦油 2%~5%, 防老化剂 0.5%~3%, 炭黑 0.5%~2%, 松香 0.5%~2%, 双飞粉 8%~15%, 汽油 35%~50% 质量组分组成。

性能及应用 本防水冷粘胶黏剂防水、抗老化、耐寒、耐温性能好, 涂层干燥快, 使用寿命长, 既能用于薄型卷材的粘接, 又能作为防水胶单独使用。

性能及应用 该胶黏剂能与金属、陶瓷形成机械键合, 而与极性和非极性高分子材料形成物理化学键合, 故能用来粘接极性和非极性材料。

⑲ 一种多用途的胶黏剂

原料及配比 (质量份) 该胶黏剂由两组分组成。A 组分 0~10%, B 组分 0~100%。其中 A 组分含有半成品 43~55 份, 溶剂 45~55 份, 添加物 0~1.5 份。半成品由氧化沥青 11~25 份, 澄清油 11~25 份, 膨润土 8~12 份, 轻质碳酸钙 0.5~6 份, 十二烷

基硫酸钠 0.02~0.05 份,水余量 40~60 份通过反应制得水乳液,经过滤干燥得到半成品。溶剂选自石脑油或抽余溶剂油或 30[#] 石油醚或 120[#] 橡胶溶剂油。添加物选自炭黑或滑石粉或气相二氧化硅。B 组分含有泡沫塑料 10~25 份,芳烃溶剂 45~60 份,合成橡胶 10~25 份,松香酸 0~5 份,松香 0~5 份,30[#] 石油醚 0~20 份,组分中泡沫塑料选自聚苯乙烯泡沫塑料,芳烃溶剂选自混合二甲苯或 C₉ 芳烃溶剂。合成橡胶选自顺丁橡胶或丁苯橡胶或氯丁橡胶。

制备方法 A 组分与 B 组分都为胶黏剂,B 组分为无色透明胶体,对水泥、瓷砖、木材、纸张、玻璃、塑料、钢材等有较强的黏结性。A 组分与 B 组分混溶即为制得的胶黏剂。

性能及应用 本胶黏剂与很多物质如水泥、木材、瓷砖、纸张、钢材、玻璃、塑料等粘成一体,有较强的粘接力,且有极强的密封隔水与防腐作用。该胶黏剂原材料易得,成本低,使用方便,固化时间较短,特别适合于不仅要求粘接牢,且粘接后要求长期工作于水、盐水、强酸、弱碱的溶液中。

⑳ 一种胶黏剂^[17]

原料及配比 (质量份) A90 氯丁胶片 13.27%,天然橡胶 1.47%,210 树脂 5.16%,松香 0.29%,古马龙树脂 0.14%,甲苯 64.9%,20[#] 汽油 14.74%。

制备方法 将上述原料按如下顺序投入反应罐:甲苯→120[#] 汽油→A90 氯丁胶片→天然橡胶→210 树脂→古马龙树脂→松香。投料同时反应罐运转,经 16~18 h 后反应结束。

性能及应用 该胶黏剂具有黏合能力强、抗拉能力高、成本低、加工工艺简单的特点,适应于皮革、橡胶、木材等材料的粘接。

㉑ 一种热熔胶黏剂的制备

原料及配比 (质量份) 烯属共聚物或苯乙烯嵌段共聚物,酸改性松香脂增黏剂 [含 78%~92% (质量) 的松香],以松香质量计,过量高达 10% (质量) 的一多元醇,1%~8% 芳香二元酸。

性能及应用 用芳香二元酸改性的多元醇松香脂,其酸改性的

多元醇香脂比相应的未改性多元醇松香脂软化点高，该松香脂可以用作热熔点胶黏剂组合物的增黏剂。含酸改性的松香脂增黏剂的热熔胶黏剂组合物含烯属共聚物和苯乙烯嵌段共聚物中的至少一种，蜡和油中的至少一种用酸改性的多元醇松香脂增黏剂。热熔胶黏剂组成物可用作如热熔纸板包装密封胶黏剂、密封剂、书本装订胶黏剂和组装用胶黏剂无纺聚乙烯或聚丙烯基片上。

②② 一种应用废塑料制备装饰板的热熔胶

原料及配比 以松香、蜡为原料。

制备方法 以松香等增黏剂和蜡等添加剂在一定的温度条件下混合均匀即可。

性能及用途 用该热熔胶黏剂与废弃的热熔性塑料碎片、石粉或木屑相混合，热压制成装饰板。该方法解决了胶合板生产和使用过程中游离甲醛的污染问题，又消除了废弃塑料制品和石粉等造成的环境污染，是一种综合利用，变废为宝的环保开发技术，在建筑和家具行业有广泛的应用前景。

②③ 丙烯腈接枝改性胶黏剂

原料及配比（质量份） 各组分含量以 SBS 的质量为 1 份，其他成分及质量份额为：丙烯腈 0.25~0.3，BPO 引发剂/SBS+丙烯腈 0.8%~1.0%，萘烯+松香复合增黏树脂 1~1.5，抗氧剂 1010 0.005~0.01，乙酸乙酯 5~6。

制备方法 本胶黏剂以丙烯腈单体、BPO 为引发剂、乙酸乙酯为有机溶剂对 SBS 进行接枝共聚，并添加松香和萘烯复合增黏树脂及 1010 抗氧剂等助剂，研制成的接枝改性 SBS 胶黏剂。

性能及应用 丙烯腈可有效地接枝 SBS，来增加其极性和韧性，改进与极性表面的粘接强度。

②④ 一种以 C₉ 富含苯乙烯-茚馏分聚合物为主要成分的橡胶工业用烃类复合增黏树脂

原料及配比（质量分数） C₉ 芳烃富含苯乙烯-茚馏分在 1%~2%，4.5%~9.5%二甲苯树脂，4.5%~9.5%松香，4.5%~9%辛基酚树脂，4%~5%C₅ 树脂。

制备方法 橡胶工业用烃类复合增黏树脂的制备方法为：a. C_9 芳烃富含苯乙烯-茚馏分在 1%~2% 的催化剂的作用下，60~70℃ 保持 4 h 聚合，控制转化率 45%~55%，脱催化剂，得聚合物；b. 将上述聚合物与 4.5%~9.5% 二甲苯树脂、4.5%~9.5% 松香、4.5%~9% 辛基酚树脂、4%~5% C_5 树脂按比例混合，120~140℃ 温度搅拌 4 h；120~200℃ 蒸馏去除未聚合的芳烃单体，回流加热，控制软化点 85~95℃，得烃类复合增黏树脂。

性能及应用 该增黏剂产品在橡胶中起到软化和增黏作用，特别适用于合成胶用量高的配方。

②⑤ 用松香配制导电性热熔胶

原料及配比（质量） 蜡 8 份，松香 2 份，Ag (3.5 μm) 1 份和 N (3.5 μm) 份。

制备方法 将蜡 8 份，松香 2 份，Ag (3.5 μm) 1 份和 N (3.5 μm) 3 份在同一的温度条件下混合均匀，挤出，冷却成型即得热熔胶黏剂。

性能及应用 用松香配制的导电性热熔胶可用以粘合电子工业元件以便在支架上进行机械加工，能在 150℃ 下应用^[3]。

②⑥ 水族箱胶黏剂

原料及配比（质量份） 密陀僧 (pbo) 10 份，白砂（或石英粉）2 份，熟石膏 5 份，熟亚麻仁油 10 份，松香 10 份。

制备方法 将密陀僧、熟石膏、松香粉、白沙干燥后混合均匀。用时调入适量的熟亚麻仁油，制成具有极度黏性的油灰，即为水族箱胶黏剂。

性能及应用 养金鱼或热带鱼的水族箱是在铁框四面镶上玻璃，但玻璃与金属之间必须要用一种特殊的胶黏剂，方能使之粘牢。如用普通油灰，则玻璃和铁框接合得不紧密，容易造成漏水的现象。这里介绍一种专为水族箱而制的胶黏剂，对于木、石、金属、玻璃都能粘牢，在水中能硬化，接合紧密，绝不漏水，在海水中也同样不受影响。

(2) 松香酯在胶黏剂上的应用

松香的树脂酸都含有羧基，因此它可以与醇作用生成松香酯，松香酯在胶黏剂上也具有非常重要的作用。近年来由于胶黏剂从溶剂型转向乳剂型，松香在纸张领域中的用量将逐渐增加，其中丙烯型的胶量更大，因为松香酯能与丙烯酸树脂很好地混用，能改善丙烯酸树脂胶料的胶合性能。

① 一种涂覆钢管专用胶黏剂^[18]

原料及配比（质量） 反应单体由（甲基）丙烯酸，马来酸酐，富马酸，丙烯酸酯，乙烯缩水甘油醚，丙烯酸钠（锌），衣康酸，苯乙烯，丙烯酰胺组成；引发剂为过氧化二枯基（DCP），过氧化二叔丁基，过氧化苯甲酰，过氧化月桂酸，过氧化二异丙苯；聚合物它可以是一种或多种聚烯烃的混合物，至少含有50%~90%（摩尔）的乙烯单体；增黏剂为 SBS、SBR、PB、PIB、APP、EPDM、EVA、SIS、SEBS、BR 组成的具有弹性聚合物，或萜类树脂，松香树脂，微晶蜡，石油树脂，或者是两者的共混料。

制备方法 主要采用双螺杆挤出实施反应挤出及共混工艺制得该胶黏剂。熔融接枝反应多在 160~250℃ 下进行。

性能及应用 具有良好的粘接性能和耐高温性、耐水性、耐候性，除用于防腐钢管外，也可用于铝塑管、铝塑板、包装瓶、防弹玻璃等诸多产品。

② 新型高强度、耐蒸煮聚氨酯胶黏剂^[19]

原料及配比（质量份） 聚酯多元醇（相对分子质量为 1500~5000）10 份，异氰酸酯扩链剂 1 份，多异氰酸酯 20 份。

制备方法 用含多个芳环刚性链段的化合物为起始剂或扩链剂（如马来海松酸酐、马来松香和改性双酚 A 型环氧树脂）制备塑复合食品包装膜以及建筑装饰材料用双组分耐蒸煮聚氨酯胶黏剂，其主要组分为甲组分，由聚酯多元醇（相对分子质量为 1500~5000）通过异氰酸酯扩链成聚氨酯多元醇（相对分子质量为 3000~10000），乙组分为多异氰酸酯。将甲、乙组分按一定比例混合后均匀涂布于塑料膜、塑料板材或铝箔表面，然后进行复合。

性能及应用 用该胶黏剂制备的复合膜或复合板材即使在 0.11 MPa 的沸水蒸煮条件下，塑料膜或塑料板材与铝箔不会自动剥离，具有高的剥离强度，用于复合食品包装膜以及建筑装饰材。

③ 一种橡胶与金属或陶瓷用氯丁橡胶型胶黏剂

原料及配比（质量份） A 组分 75%~97%，其中 A 组分包含：氯丁橡胶 80~100 份，防老剂 1~3 份，古马隆树脂 10~20 份，松香改性树脂 10~20 份，对叔丁基酚醛树脂 30~80 份，MgO 4~8 份，水 0.5~2 份，氯化石蜡 3~8 份，三氯乙烯 500~900 份。B 组分为芳族四异氰酸酯聚合物，其中 $\text{NCO} \geq 7\%$ ，25~3%。

制备方法 将 A 组分中各组成按配比在一定的温度条件下混合搅拌均匀。B 组分则按芳族四异氰酸酯聚合物的生产方法来制备。

性能及应用 该胶黏剂能用于橡胶与金属或陶瓷等方面的粘接。该胶黏剂常温固化，时间短，常温常压粘合，强度高，耐高温，耐水，难燃，保存期长，使用操作简单，应用面广。

④ 一种氯丁橡胶胶黏剂

原料及配比（质量份） 组分 A 80%~90%，组分 A 包含氯丁橡胶 80~100 份，松香树脂 5~50 份，防老剂 0.3~3 份，溶剂 400~600 份。组分 B 为芳香族四异氰酸酯聚合产物，其中 $\text{NCO} \geq 7\%$ ，10%~20%。

制备方法 将 A 组分中各组成按配比在一定的温度条件下混合搅拌均匀。B 组分则按芳族四异氰酸酯聚合物的生产方法来制备。

性能及应用 该胶黏剂为一种氯丁橡胶型胶黏剂，具有固化时间短能常温快速（18 min），贮存温度高，贮存期长，常温常压粘合，粘接强度高，耐水，耐酸，耐碱，耐老化，耐温，不易燃等特点，能广泛应用于各厂矿企业的输送带接头的粘合。

⑤ 苯酚改性的松香酯胶黏剂

原料及配比（质量份） 松香 1 份，苯酚 1 份，甲醛 2 份，多元醇适量。

制备方法 将松香或松香的多元醇酯与挥发性碱催化剂存在下制备松香酯。

性能及应用 将苯酚改性的松香酯用于制备印刷油墨胶黏剂。

⑥ 一种分散性胶黏剂

原料及配比 (质量份) 一种分散性胶黏剂由下列物质组成, A. 20%~90%其熔点或软化点为 20~130 ℃ 的天然的或改性的松香树脂或由松香制取的树脂酸混合物。B. 80%~10%室温下呈液状含有羟基的 C_{14~22} 脂肪酸的甘油酯混合物的油, 用作 A-中所述树脂的载体介质。

制备方法 将上述 A 组分和 B 组分在一定的温度条件下相混合, 即制成低散发性的分散性胶黏剂。

性能及应用 该分散胶黏剂特别适用于粘贴室内地面层、墙面层和天花板面层。

⑦ 发泡基材用的压敏胶黏剂^[20]

以丙烯酸乙酯 (EA) / 丙烯酸丁酯 (BA) / 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 共聚物为基料, 以改性松香树脂为改性剂研制出一种发泡基材 (聚苯乙烯泡沫、聚乙烯泡沫、聚氨酯泡沫塑料等) 用溶剂型压敏胶。

原料及配比 (质量份) 丙烯酸乙酯 (EA) 24 份, 丙烯酸丁酯 (EA) 120 份, 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 5 份, 过氧化苯甲酰 (BPO) 1.25 份, 改性松香树脂 100 份, 乙酸乙酯 250 份。

制备方法 将装有电动搅拌机、触点温度计、回流冷凝管和分液漏斗的四口磨口烧瓶置于调温电热锅中, 加入占总用量 80% 的醋酸乙酯, 开动搅拌并缓慢加入改性松香树脂, 升温至 65 ℃。待改性松香树脂全部溶解后停止加热, 冷却后倒入分液漏斗中备用。将反应烧瓶用剩余的醋酸乙酯分次清洗干净并装置好 (清洗液并入上述压敏胶辅料中), 加入总用量 1/3 的 EA、BA、MMA 和 BPO 的混合物, 搅拌升温 (升温速率为 1 ℃/min), 于 65 ℃ 下反应 30 min, 然后继续升温至 84 ℃ 并开始缓慢滴加余下的 2/3 混合物料, 滴加结束后继续恒温反应。当冷凝管内无回流液时, 升温至 88 ℃

反应 30 min，之后降温至 65 ℃加入压敏胶辅料，搅拌 30 min 即得成品。

性能及应用 加入改性松香树脂不但能明显改善压敏胶的初黏性能，而且还降低了生产成本。实验结果表明，改性松香树脂用量占压敏胶总量的 20% 时，压敏胶的综合性能较佳，见表 9-7。

表 9-7 改性松香树脂对压敏胶综合性能的影响

改性松香质量分数 /%	初黏性 (球号)	持黏性/h	180°剥离强度 /N·(25 mm) ⁻¹	耐高低温性
5	6	7	3.2	良好
10	8	12	5.1	良好
15	10	20	6.8	良好
20	12	24	8.0	良好
25	10	18	7.1	稍差

EA、BA、MM 三者的配比对压敏胶的性能影响较大。实验结果表明，当 EA、BA、MMA 占压敏胶总量分别为 4.8%、24%、1% 时，压敏胶的综合性能优良，见表 9-8。

表 9-8 EA、BA、MM 三者的配比对压敏胶综合性能的影响

项 目	<i>m</i> (MMA) : <i>m</i> (EA) : <i>m</i> (BA)			
	1 : 3 : 16	1 : 4 : 32	1 : 4.8 : 24	1 : 6 : 48
初黏性(球号)	8	10	12	10
持黏性/h	10	17	24	19
180°剥离强度/N·(25 mm) ⁻¹	4.1	6.5	8.0	6.2
耐高低温性	较差	良好	良好	良好
粘贴效果	较差	较好	好	较好

压敏胶黏剂的性能指标见表 9-9。

该压敏胶具有较高的初黏性和持黏性，干燥速度快，涂布方便，耐高低温性好等特点。适宜机械化流水作业，粘贴后发泡材料不易产生翘角。现已广泛用于空调、冰箱上聚氨酯泡沫、聚乙烯泡沫以及聚苯乙烯泡沫的粘贴，效果良好。

⑧ 热熔胶黏剂

表 9-9 压敏胶黏剂的性能指标

项 目	性 能 指 标
外观	白色半透明均匀黏稠液体
黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	3000
pH 值	6~7
固含量/%	50 ± 2
初黏性(球号)	12
持黏性/h	24
180° 剥离强度/ $\text{N} \cdot (25 \text{ mm})^{-1}$	8.0
耐高低温性	合格
贮存期/月	≥ 12

原料及配比(质量份) 氢化松香甘油酯 45 份, 乙烯-乙酸乙烯共聚体(72:28) 40 份, 乙烯-丙烯共聚体(8:92) 15 份, 邻苯二甲酸二丁酯 6~12 份, 轻质碳酸钙 1 份。

制备方法 由 45 份氢化松香甘油酯和 40% 乙烯-乙酸乙烯共聚体(72:28) 及 15% 乙烯-丙烯共聚体(8:92) 在一定的温度下混合, 可组成高软化温度(125°C) 的热熔胶黏剂。

性能及应用 该胶黏剂具有很强的粘接能力, 可作为橡胶地板或墙纸的粘贴使用。

⑨ 用于刨花板和木质纤维板的胶黏剂

原料及配比(质量份) 松香甘油酯 30 份, 苯酚 6 份, 36% 甲醛溶液 9 份, NaOH 2 份, H_2O 53 份。

制备方法 用松香甘油酯与酚醛树脂(甘油酯 30 份, 苯酚 6 份, 36% 甲醛溶液 9 份, NaOH 2 份, H_2O 53 份) 反应, 可得深棕色透明的黏稠性液体——水溶性松香树脂, 其固体量为 40%~45%。

性能及应用 该胶黏剂在 $140\sim 150^\circ\text{C}$, 5~6 min 即可固化, 可用于刨花板和木质纤维板的制造, 对刨花板施胶量为 6%, 对木质纤维板则为 2%。

⑩ 一种无溶剂的压敏胶带(或片)用胶黏剂

原料及配比(质量份) 丙烯酸乙基酯 25 份, 甲基异丁烯酸 15 份, 丙烯酸 10 份, 甲基丙烯酸缩水甘油酯 5 份, 三乙基苄基氯

化铵 0.5 份和热聚合抑制剂 0.1 份。

制备方法 将一种共聚物（含 25 份丙烯酸乙基酯，15 份甲基异丁烯酸和 10 份丙烯酸）与一种由 5 份甲基丙烯酸缩水甘油酯、0.5 份三乙基苄基氯化铵和 0.1 份热聚合抑制剂组成的混合物于 100℃ 搅拌 24 h，得到一种只有不饱和侧链的光固化齐聚物。此种齐聚物 90 份与光固化胶黏剂（用 Poly-Pale 浅色聚合松香酯和缩水甘油酯制成）10 份配成胶黏剂，涂于 Liumirror25 镜面（0.01 mm 厚）并用电子束（5 毫卢瑟福）固化，得到一种压敏胶。

性能及应用 这种胶的初黏强度和内聚强度较高，由光固化齐聚物制成。其初黏强度为 320 g/25mm，65℃ 下放置 7 天后剥离强度增加 130%；在 500 g 荷载和 20℃ 下胶带（10 mm×20 mm）在电木板的位移 30 min 后 0.03 mm。若不加上述胶黏剂，则上述数据分别为 180 g/25mm、120% 和 0.03 mm^[7]。

⑪ 一种压敏胶带

原料及配比（质量份） 异辛基丙烯酸 94 份，丙烯酸 6 份，高稳定松香甘油酯 50 份和交接剂 N,N-双-1,2-丙烯异酞酰胺 0.37 mol。

制备方法 用异辛基丙烯酸、丙烯酸、高稳定松香甘油酯和交接剂 N,N-双-1,2-丙烯异酞酰胺制成的压敏胶涂于基片，蒸发掉溶剂，制成压敏胶带。

性能及应用 此种胶带即使在 70℃ 下也具有粘合、剥落和剪切强度，并能牢固地粘合低能量表面，滚球黏度为 3 cm。其胶合性为：不锈钢 1400 N/cm；ABS 树脂 1110 N/cm；低密度聚乙烯 760 N/cm；等规丙烯聚合物 1090 N/cm；抗剪切强度（70 卷）为 5000 min 以上不脱胶。如不含松香酯和交链剂，则上述指标分别为：1.9、1010、910、350、520 和 1^[8]。

⑫ 一种轮胎修补用胶

原料及配比（质量份） 松香 20~40 份、亚烷基甘醇 2~20 份、纤维 0.1~15 份、链烷胺 0.1~15 份和起泡剂 0.1~10 份。

制备方法 将含有松香、亚烷基甘醇、纤维、链烷胺和起泡剂

溶于水组成胶黏剂。

性能及应用 将上述胶黏剂用溶胶喷罐包装，可在轮胎刺破时用来修补。使用的方法是通过阀杆使组分封住破洞，然后打气到足以承担车子的质量。将水 33.7% 与咪唑表面活性剂 Miranol C2M1.0%，N,N-二甲基乙醇酯 1.8%，甘醇 7.5%，纤维素 2.0%，松香脂 27.0% 和丁苯橡胶乳液 27.0% 混合，形成均匀的分散体，用此组分修补钢带子午线轮胎的效果极好^[9]。

⑬ 彩色玻璃涂料

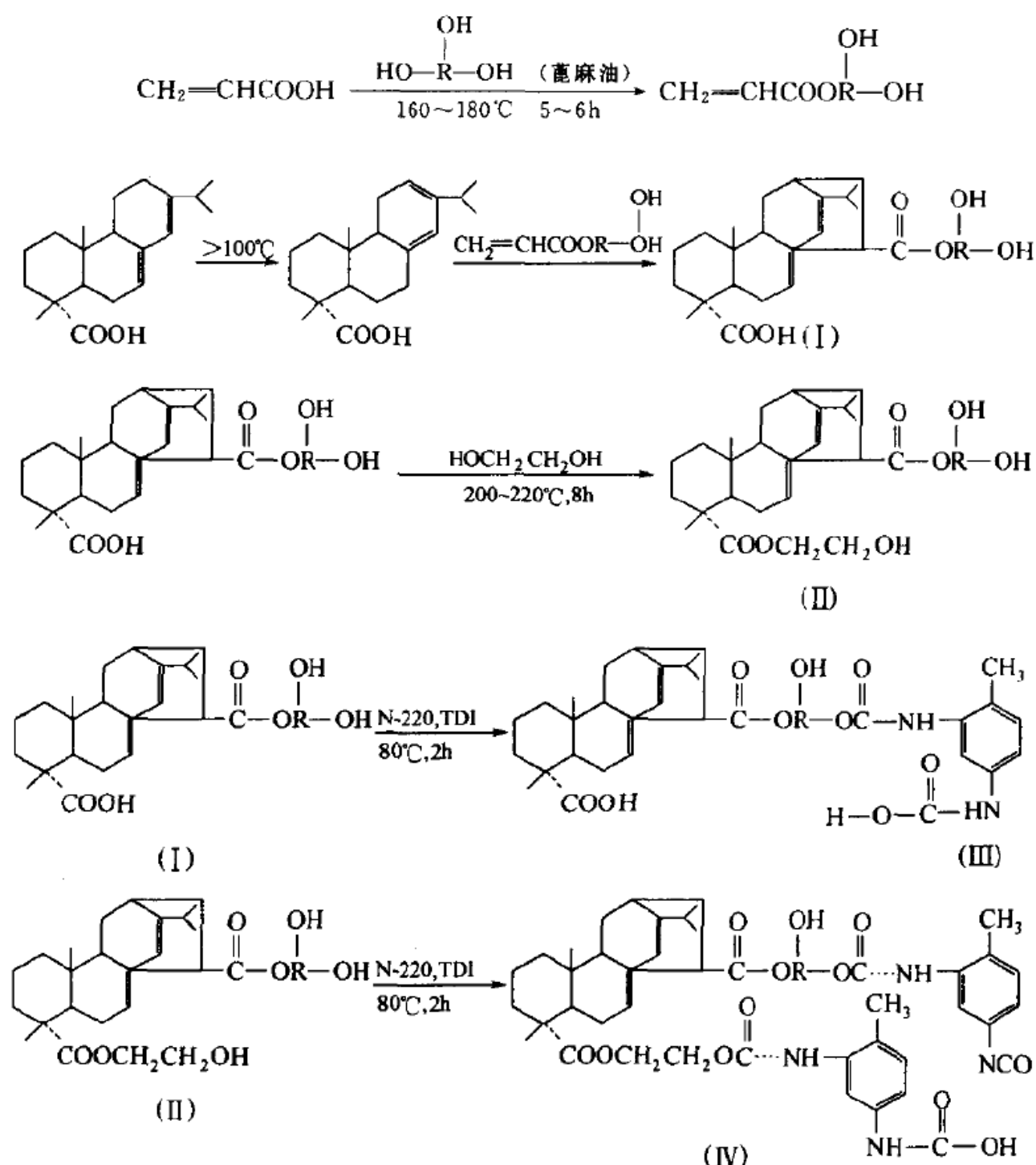
原料及配比（质量份） 赛璐珞棉 300 份，乙醚 710 ml，乙醇 790 ml，邻苯二甲酸二丁酯 20 ml，乙酸乙酯 50 ml，乙酸正丁酯 50 ml，丙酮 100 ml，松香甘油酯 20 ml，颜料（乙醇溶解）适量（耐晒颜料）。

制备方法 在 100℃ 左右的烘箱中，将赛璐珞棉烘干 60 min，水分控制在 0.5% 以下，然后在一个 300 ml 的玻璃容器中加入乙醇、乙醚混合成 1500 ml（乙醚：乙醇=0.9：1.0 体积比溶液）分次慢慢加入赛璐珞棉。加完之后，继续搅拌 60 min，然后加入邻苯二甲酸二丁酯、乙酸正丁酯、丙酮和松香甘油酯。继续搅拌 30 min，直到混合均匀为止，最后加入已溶解在乙醇中的颜料，搅拌 30 min 到黏稠透明的胶液，将其静置 24 h，脱除其中的空气泡，贮存于镀锌铁桶中。

性能及应用 这种涂料成膜好，膜坚硬，透明度好，光泽甚强，与玻璃的黏附牢固，耐酸碱、耐雨水冲刷，耐磨擦，使用时可以机械涂刷，也可以人工涂刷，人工涂刷用羊毛排笔涂，一次涂刷放置 30~40 min，待溶剂挥发后，即成透明的薄膜。

⑭ 松香聚氨酯胶黏剂的合成与应用

松香与聚氨酯缩聚，可改善松香的脆性，改进聚氨酯的耐水、湿热性能，并能使其成本降低。刘国桢等^[21]，用丙烯酸蓖麻油酯化产物改性松香，再与聚醚树脂、TDI 反应，制成了单组分弹性松香胶可作为金属、塑料门窗的密封胶黏剂。其反应如下：



原料及配比 (质量份) 丙烯酸 2.0~2.4 份, 松香树脂 2.0~2.4 份, 蓖麻油 3.0 份, TDI (TP2.8 体, 含 NCO98.35%) 3.7~4.0 份, N-220 聚醚 (羟值 61.5): 乙二醇 = (0.4~0.7): (0~2.0)。

制备 a. 在装有搅拌器、温度计、带冷凝管、分水器的反应瓶中加入定量的丙烯酸、蓖麻油及少量的催化及阻聚剂, 开动搅拌器, 于 160~170 °C 加热 5~6 h 得产品丙烯酸蓖麻油酯。b. 在丙烯酸蓖麻油酯中加入粉碎了的松香、N-220、乙二醇 [制备产物 (I)]

时不加], 慢慢升温 200 °C, 然后在 200~220 °C 下反应 6~8 h, 得产品 (I) 和 (II)。c. 将上述反应产物冷至 80 °C 以下后慢慢加入溶剂及定量的 TDI, 保温搅拌 2 h 得产品 (III)、(IV)。

在反应中, 由于蓖麻油分子量大, 其羟基为仲羟基, 故反应活性较差, 165 °C 反应 6 h 转化率为 47.3%, 175 °C 为 64.2%。丙烯酸与蓖麻油酯化反应后再与松香发生 Diles-Alder 反应, 生成双烯合成的产物。但是, 松香的用量对胶黏剂的性能有很大的影响。若增大改性松香的用量, 则胶黏剂剥离强度及剪切强度明显下降; 若增大 N-220 的用量, 剥离强度及剪切强度略有上升; 若增加与松香的羧基反应的乙二醇的用量, 则剥离强度增高, 剪切强度明显下降。由此可知, 改性松香赋予聚氨酯胶黏剂的硬度, 聚氨酯赋予胶黏剂的粘接强度, 羟基化合物增加聚合物的柔韧性。

用松香甘油酯、三羟基聚醚、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、亚甲基-双-邻氯苯胺等多组分加热固化的压敏胶黏剂, 可粘接纸板、聚乙烯、天然橡胶、不锈钢等。另外, 用松香三甲醇丙烷酯、TDI、乙二醇甲胺、丙酮混合加热回流后可用水稀释制成水溶性的松香聚氨酯涂料。也有用氢化松香聚丙二醇酯制成的聚氨酯多孔胶黏剂用于医药方面。总之, 松香与聚氨酯作用制成的胶黏剂有广泛的用途。

⑮ 用芳香二元酸改性的多元醇松香酯增黏剂及含这类增黏剂的热熔胶黏剂^[22]

原料及配比 (质量份) 芳香二元酸改性的多元醇松香酯增黏剂 78 份, 烯属共聚物或苯乙烯嵌段共聚物 22 份。

制备方法 用芳香二元酸 1~8 份改性多元醇松香酯, 其酸改性的多元醇松香酯比相应的未改性的多元醇松香酯软化点高, 可用作热熔胶黏剂组合物的增黏剂。用酸改性松香酯增黏剂、烯属共聚物或苯乙烯嵌段共聚物、蜡在一定的温度条件下混合制成热熔胶黏剂。

性能及应用 可用作如热熔纸板包装密封胶黏剂、密封剂、书本装订胶黏剂和组装用胶黏剂, 能用于采用多道粘接组合技术的方

便制品。该制品中至少有一聚乙烯或聚丙烯基片被粘合到至少一薄层的、无纺聚乙烯或聚丙烯基片上。

(3) 氢化松香和歧化松香在胶黏剂上的应用

松香中枞酸型树脂酸占树脂酸总量的 70% 以上，在枞酸型树脂酸中由于共轭双键的存在，使得它在空气中容易被氧化。为消除这个缺点，通常采用加氢的办法，使枞酸型树脂酸的结构趋于稳定。松香的加氢产品称为氢化松香。氢化松香的制造方法是将其以溶剂溶解松香或松脂，在催化剂条件下，经工业化固定床连续加氢，然后再分离得到氢化松香。包括以下步骤。

① 将松香或松脂用溶剂溶解制成原料液，制备条件为溶解温度 80~150 °C，料液的松香含量 30%~80%，料液的机械杂质含量小于 0.1%。

② 将料液在以下条件进行加氢反应，得到氢化混合物，氢化反应方式为气-固-液三相固定床连续式催化加氢，氢化反应温度 170~260 °C，氢化反应压力 10~20 MPa，氢化反应时间 0.5~2 h，催化剂为钨-炭、还原镍、铈。

③ 将步骤②得到的氢化混合物进行分离，制得高度氢化松香或局部氢化松香；分离出的溶剂循环使用，精馏取顺式蒎烷为产品。其方法氢化反应时间短，催化剂使用寿命长，操作平稳，能连续生产，产品质量稳定，得率高，生产出的产品颜色浅，枞酸含量极低，四氢体树脂酸含量高，抗氧化性能好，性能稳定，用途广，与现有技术相比，更具有实用性和好的经济效益。

氢化松香具有较高的抗氧化性能，在空气和光照下不被氧化和不变色，无结晶趋势，脆性小，黏结性强，能长期保持弹性，具有浅淡的颜色，无特殊气味等优点，它和歧化松香在工业上有广泛的用途。同时，氢化松香的钾或钠皂是合成橡胶的良好乳化剂，松香皂留在橡胶中可作活性填料，既是增塑剂又是增黏剂。在胶黏剂工业作为增黏剂而用于热熔、压敏、橡胶型胶黏剂中。

① 一种震源药柱封口热熔胶

原料及配比（质量份） 该胶的原料配方比包括：A. 乙烯-乙

酸乙烯共聚物 (EVA) 15~50 份, 乙酸乙烯含量 (VA) 为 21%~45%, 熔融指数 (MI) 为 51~250 g/10 min; B. 乙烯-乙酸乙烯共聚物 (EVA) II 4~10 份, 乙酸乙烯含量 (VA) 为 2%~20%, 熔融指数 (MI) 为 20~50 g/10min; C. 氢化松香甘油酯 20~45 份; 软化点为 70~110 °C; D. 石蜡 10~30 份, 熔点为 50~70 °C; E. 高分子合成蜡 3~20 份, 熔点为 100~110 °C; F. 苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 (SIS) 5~20 份; G. 氧剂 0.1~1 份; H. 滑石粉 6~15 份。

性能及应用 该热熔胶与现有的热熔胶相比具有使用温度低 (170~190 °C), 熔融黏度适中, 韧性好, 耐候性及耐介质性优良的特点。它不仅适宜于震源药柱机械化、自动化喷涂封口, 而且还适用于书籍的无线装订, 快速封箱等领域。

② 一种烟用过滤嘴棒成型胶黏剂

原料及配比 (质量份) 本胶黏剂以石油溶剂与氢化松香甘油酯为主要原料, 并加入了水及表面活性剂、润滑剂。

制备方法 以石油烃溶剂与氢化松香甘油酯为主要原料混合并产生化学反应而成, 混合产生化学反应采用加水与表面活性剂使其乳化的工艺过程制备烟用过滤嘴棒成型胶黏剂。

性能及应用 烟用过滤嘴棒成型胶黏剂具有不易挥发、不燃、生产工艺简单、成本低、质量可靠、性能好等优点, 可用于香烟过滤嘴棒成型。

③ 用作补牙, 填充各种牙洞的胶黏剂

原料及配比 (质量份) 氢化松香 10%, 氧化锌和邻乙氧基苯甲酸混合物 90%。

性能及应用 粘接力强, 固化速度快, 无异味, 可用作补牙胶黏剂填充各种牙洞。

④ 压敏粘合带之一

原料及配比 (质量份) 丙烯酸丁酯 25 份, 丙烯酸 25 份, 醋酸乙酯 200~250 份, 氢化木松香 66 份, 聚氧乙烯和壬基酚加成物 (9:1) 127 份, AIBN 1.0 份, 异丙醇 3 份, KOH 及 NaOH 1 份。

制备方法 将 25 份丙烯酸丁酯和 25 份丙烯酸溶入醋酸乙酯，53℃下加温 24 h（加催化剂 AIBN）完全聚合后加甲醇，使含固量达 20%~22%和特性黏度为 1.6~2.2 d.l/g。。另取 66 份氢化木松香，加适量异丙醇、KOH 及 NaOH 溶液混合搅拌 3 h；再加 127 份聚氧乙烯和壬基酚加成物（9：1），继续搅拌至溶液呈黄橙透明液体，将此液体与丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物混合，得透明无色液体。此液体可直接涂于牛皮纸基制的压敏胶带。

性能及应用 透明无色液体，制成压敏粘合带后该胶带具有较好的初黏性、较好的持黏性和粘接强度，可以用于包装、封口等方面。

⑤ 压敏粘合带之二

原料及配比（质量份） 松香甘油酯 8~15 份，聚氯乙烯 6~12 份，邻苯二甲酸二丁酯（增塑剂）8~15 份以及 60~70 份溶剂，氢化或歧化松香的甘油酯 40~50 份。

制备方法 用松香甘油酯、聚氯乙烯、邻苯二甲酸二丁酯（增塑剂）以及溶剂配合。可制得压敏粘合带。大量的氢化或歧化松香的甘油酯也被用作压敏胶带的增黏剂，其用量可达到胶黏剂的 40%~50%。

性能及应用 用上述配比的原料在一定的温度条件下混合制得的压敏粘合带初黏强度、粘贴性能好、光滑平整，可用于聚氯乙烯和橡胶地板或墙纸的粘贴。若用 70%改性醇酸树脂和 30%甘油松香酯或者 45%氢化松香甘油酯和 4%乙烯-乙酸乙烯共聚体（72：28）及 15%乙烯-丙烯共聚体（8：92）混合，可组成高软化温度（125℃）的热熔胶黏剂。

⑥ 胶黏剂

原料及配比（质量份） 氢化或歧化松香 20 份，乙酸乙烯基酯 20 份，枞酸酮 1 份，乙酸汞 0.5 份，浓硫酸 0.01 份。

制备方法 把氢化或歧化松香溶于乙酸乙烯基酯中，在室温和枞酸铜、乙酸汞和浓硫酸的催化作用下进行反应即可得树脂酸乙烯基酯。其均聚物与氯乙烯、乙酸乙烯、丁二烯之类的单体共聚，所得的共聚物可以用作纸张、玻璃、塑料及皮革等的胶黏剂，是一种

颇有前途的材料。类似这种类型的饱和酯，如松香用多元醇部分酯化的产物，再用 α, β -不饱和二元酸或酸酐处理，即得一种半酸半酯的混合物。此混合物再用乙烯基单体处理，可得松香的乙烯基酯共聚物，可用于制造胶黏剂。

性能及应用 该胶黏剂具有黏结能力强、初黏性好、粘接强度大等特点，可以用作纸张、玻璃、塑料及皮革等的胶黏剂。

⑦ 一种水乳型接触性胶黏剂

原料及配比（质量份） 丙烯酸共聚体（玻璃态转化温度 T_g 在 $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ ，系 $\text{C}_4 \sim 8$ 烷基丙烯酸酯和含 $-\text{COOH}$ 的乙烯单体共聚而成）90份，歧化松香甘油酯（软化点 $70 \sim 130^\circ\text{C}$ ）10份。

制备方法 将90份57.8%的聚合水乳液（ $\text{pH} 2.1$ 、黏度 $280 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ 、 $T_g = 46^\circ\text{C}$ ）与10份50.7%的歧化松香甘油酯水乳液（ $\text{pH} = 8.2$ ，黏度 25°C 时 $320 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ 、软化点 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ ）混合物涂于 0.5 mm 厚聚乙烯板及 1 mm 厚硬质聚氯乙烯表面，每面涂 50 g/m^2 （干基），于室温下干燥 1 h ，加 5 kg 压力辊压，所得产品剥离强度为 $3.8 \text{ kg}/25 \text{ mm}$ 。如不含歧化松香甘油酯，剥离强度则为 $2.0 \text{ kg}/25 \text{ mm}^{[13]}$ 。

性能及应用 该胶黏剂为水乳型接触性胶黏剂，具有黏结能力强，专用于聚烯烃等难粘材料的粘接。

（4）马来松香在胶黏剂上的应用

松香用马来酸或富马酸改性后生成的马来松香或富马松香在胶黏剂上有着广泛的应用。以嵌段橡胶为基料，马来酸或富马酸局部改性的歧化松香酯为增黏剂，可制一种高含固量或热塑性压敏胶，具有较好的冷黏性及抗塑移动性。例如：将100份脂松香于 160°C 与1份富马酸混合反应，温度达 220°C 时，加 $0.07\% \sim 5\%$ 的钨碳催化剂于 280°C 歧化 3 h ，然后加季戊四醇（ $100 : 11.4$ ），于 285°C 加温酯化 12 h ，得到增黏剂（I）。此种增黏剂的软化点为 114°C ，酸价 15.6 。取Kraton1107丁苯橡胶100份、（I）100份、增塑剂Shellflex371 50份以及抗氧剂Irganox1010 2份于 180°C 混捏 3 h ，所得胶黏剂以 $30 \mu\text{m}$ 厚涂层涂于聚酯薄膜，即制成一种具

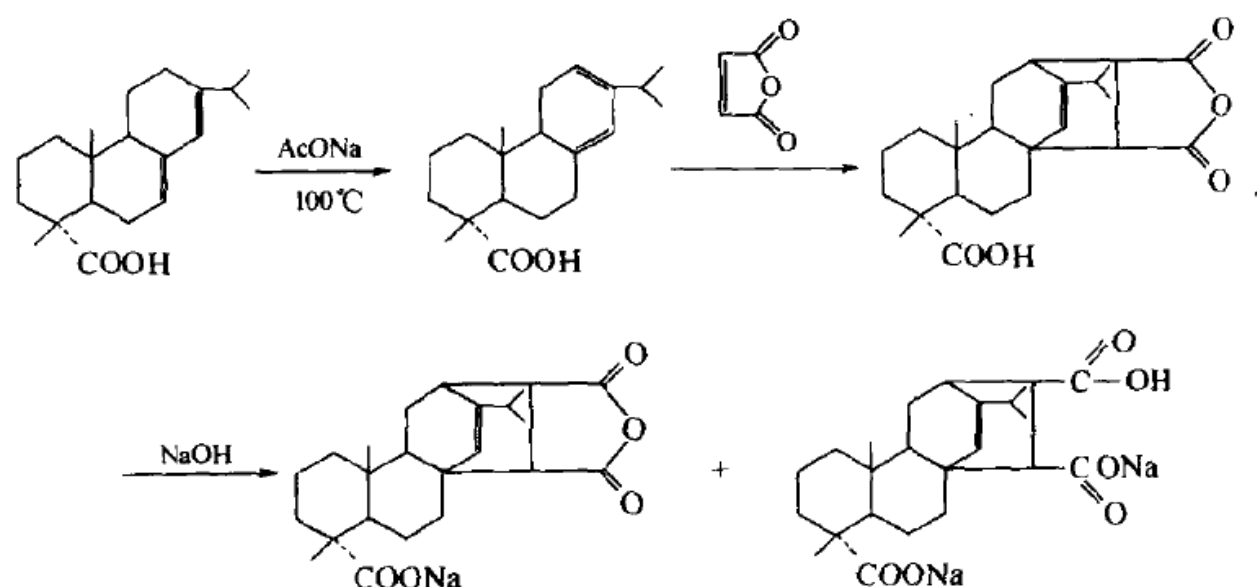
有优良冷黏性和抗塑移动的胶带^[10]。

由马来松香和明矾可组成纸张的强化胶料。由于马来松香和铝离子所形成的沉淀颗粒较细、分散性好，可均匀地分布于纸张纤维上，可显著提高纸张质量。如用此强化胶料时，可以制得既具抗水性又具透气性的包装纸或纸板，其施胶效果^[23,24]经证明，与普通松香胶相比，对草浆来说可提高 30% 以上，且施胶量可降低 15%~20%，对木浆或棉浆可降低 25%~30%。

马来松香乙烯基酯可由 0.5 mol 的马来酸酐和左旋海松酸加成，再与 9.5 mol 的乙酸乙烯基酯在 20 °C 和在硫酸汞-硫酸催化剂存在下进行酯交换，经 4 h，混合物保持 48 h，然后用乙酸钠处理即得 88% 马来松香乙烯基酯。它经聚合所得的聚合物或共聚物（与氯化乙烯、乙酸乙烯等）可用于玻璃或金属表面涂层和作多材料的胶黏剂。

松香直接与马来酸酐反应，可得到改性松脂，可用于生产橡胶胶黏剂和压敏胶黏剂。富马松香甘油酯和低分子量聚酰胺和石蜡的混合物用于制备廉价的热熔性胶黏剂^[16]。

马来松香胶黏剂的制备^[25] 松香的主要成分是枞酸，枞酸在乙酸钠的催化作用下，高温异构化为海松脂酸，海松脂酸再与马来酐发生 Diels-Alder 加成反应，得到马来松香。马来松香再经过皂化，并在分散剂的作用下，形成棕黄色黏胶状的液态胶黏剂。反应式如下。



马来松香的制备是在一个 500 ml 的四口烧瓶中进行，分别接上搅拌器、回流冷凝管、氮气导管及温度计。首先把松香、马来酐、无水乙酸钠一起按比例混合均匀，加进反应瓶中，混合物在 N_2 保护下慢慢加热，原料熔融后，开动搅拌，逐渐升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在 $150\sim 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间保温 1 h 进行反应。反应完毕，趁热倾出反应物，冷后即得到马来松香固体。把研成粉末的马来松香加进一个 250 ml 三口瓶中，在搅拌下逐渐滴加进 NaOH 溶液，于 $80\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行皂化。皂化完毕，加进分散剂，继续搅拌 20 min，冷却后即得到马来松香胶黏剂。

在胶黏剂的制备过程中，关键步骤是皂化条件及分散剂的选择。碱的浓度、加碱量及皂化时间对胶黏剂的粘接强度都会产生一定的影响。碱的浓度过低，加碱量较少时，会得到一种固态的松香皂，基本上没有什么黏结性能。但加碱量过多时，最终胶黏剂 pH 值较大，会导致产品易于吸潮，也影响到黏结效果。由于马来松香可看成是一种三元酸，因此皂化程度不同时，三个羧基的皂化结果是不一样的，它不仅会直接影响到产品的黏结强度，也影响到产品的溶解性能。如碱浓度较低，加入量较少时，此时仅有游离羧基被皂化，酸酐部分不受影响，因此得到固体的松香皂。

该胶黏剂具有生产工艺简单，成本低廉，粘接强度较好的特点，可部分或全部地替代聚乙酸乙烯酯乳液（白乳胶）用于木器、制鞋及地板胶的粘接等。

（5）氯化松香胶在胶黏剂上的应用

把 100 份氯化松香钠盐加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再加入 100 份环氧氯丙烷，混合物加热至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再搅拌 2 h，直至氯化钠沉淀析出。分离氯化钠后，剩余物进行减压蒸馏（ $80\text{ }^{\circ}\text{C}/5332\text{ Pa}$ ），把未反应的环氧氯丙烷蒸出，得固体氯化松香缩水甘油酯（软化点约 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。它具有难燃性和耐酸性条件，并具胶黏剂的性质，可用于制备具有交联能力的产品。

用热塑性树脂（加入聚合物或聚酯）及能与其熔融状配用的氟化物表面活性剂和硅、酮三种物质的混合物经起泡后能形成体积膨

胀的球形物，可用作粗糙物表面的封闭胶黏剂。例：用乙烯基醋酸乙烯共聚物 40 份、氯化松香甘油酯 60 份和氟化非离子型表面活性剂（Megafac F₁₄₂ D）0.3 份在 200 ℃ 的熔融状态下混合（加少量抗氧剂）即可得到理想的组分^[14]。

（6）松香酚在胶黏剂上的应用

用羟基化聚氯丁二烯、多价金属化合物、松香酚、氨或 $C \leq 5$ 的烷胺可以制得一种耐水性极好的胶黏剂，例如：将松香与苯酚的反应物（商品名 SP560）50 份，甲苯 25 份，聚乙二醇烷基苯酚 5 份和水 30 份混合，形成一种松香-酚乳液。在此乳液中加氯丁二烯 115（羟基化聚氯丁二烯乳液，含固量 47%）200 份、28% NH_3 水液 3 份、活性氧化锌 3 份和水 4 份，即形成一种接触型水乳胶。经测试，该胶的强度很高。

300 g 松香和 89.2 g 丙烯酸和 0.7 g 对苯二酚混合物，在 130 ℃ 加热 3 h，140 ℃ 加热 3 h，190 ℃ 加热 3 h，反应完毕后加热至 210 ℃ 把未反应的丙烯酸蒸出，加成物用 KOH 皂化，所得纸张胶料比松香胶料具有更高的施胶度。

（7）聚合松香在胶黏剂上的应用

① 特殊的纸张胶黏剂

原料及配比（质量份） 乙烯-乙酸乙烯共聚乳液 33%，二聚松香 25%，氯化联三苯树脂 25%， $C_{23 \sim 35}$ 的石蜡 16.7%。

制备方法 由 33% 乙烯-乙酸乙烯共聚乳液和 25% 二聚松香和 25% 氯化联三苯树脂以及 16.7% 的含 $C_{23 \sim 35}$ 的石蜡，在 120 ~ 150 ℃ 混合均匀即可。

性能及应用 所制得的胶黏剂用于处理纸张或织物时，可使纸张在 -32 ~ 20 ℃ 都具有良好的撕裂强度，即使达到 59.4 ℃ 时，仍有很高的撕裂强度。由于聚合松香具有较高的稳定性等特点，可由聚合松香作为特殊的纸张的胶黏剂^[26,27]。

② 耐热防水的接触型胶黏剂

原料及配比（质量份） 羧基化氯丁橡胶 200 份，氨水 3 份（ $NH_3 : H_2O$ 比率为 1 : 5）和 ZnO（1 份 ZnO 溶于 4 份水）3 份加

入二聚松香 50 份、甲苯 25 份、聚乙烯乙二醇 30 份。

制备方法 按上述原料配比比配成在一定的温度条件下混合均匀成为均匀透明的乳液，即制成一种水基接触型胶黏剂，可以用来黏结氯丁橡胶等。

③ 通用型凸版胶黏剂的制备^[28]

原料及配比（质量份） 天然橡胶 100 份，碳酸钙 3~6 份，白炭黑 2~8 份，防老剂 D 0.1~2 份，硬脂酸 0.1~2 份，硫黄 1~4 份，硒粉 0.1~2 份，氧化锌 0.1~2 份，促进剂 DM 1~2 份，聚合松香 100~150 份，汽油 500~2000 份（体积）。

制备方法 以天然橡胶、碳酸钙、白炭黑、防老剂 D、硬脂酸、硫黄、硒粉、氧化锌、促进剂 DM 为 A 组分，以聚合松香、汽油为 B 组分混合而成的混合物可以把通用型凸版粘合到印刷机的滚筒或平面底板上。

性能及应用 简化了凸版的安装工序，提高凸版的互换性，从而提高了生产率，提高了印刷质量。

④ 含有松香和紫胶的精密磁石切割用热熔胶粉

原料及配比（质量份） 松香 30~50 份，紫胶 30~50 份，聚合松香 3~8 份，经硅油表面处理的轻质碳酸钙 2~5 份。

制备方法 先将轻质碳酸钙用硅油有机溶液进行表面处理，然后取已分别粉碎的松香、紫胶、聚合松香置于混合器中，搅拌下加入经硅油表面处理的轻质碳酸钙，继续搅拌 1 h 后，出料即得所述热熔胶粉。

性能及应用 该热熔胶粉能够常温贮存，性能保持不变，使用方便，可用于精密磁石切割。

（8）甲醛改性松香在胶黏剂上的应用

① 将一般脂肪酸和 $RCH=CR'CH_2CH(CO_2H)CH_2COOH$ ($R=C_{5\sim15}$ 烷基； $R'=H$, 甲基， $R+R'$ 的碳原子总数为 9~11) 与一种分散剂和水混合，使之分散成乳状，再加入更多的水，可使相逆化，成为油分散在水中的乳剂。此种组分对纸施胶剂特别有用。例如，将一种用富马酸和甲醛处理改性的浮油松香与月桂酸化合并

溶解，然后与分散剂（SoftanolMES-12）混合，再加热水，形成一种水分散在油中的糊状乳剂贮藏性能和稀释稳定性都超过一般的施胶剂^[17]。

② 浅色油溶状松香酚醛树脂的制备是以氧化镁与碱金属锂化合物为催化剂，苯酚与甲醛的摩尔分数比为 1：(1.2~2.0)，进行缩合反应而制得的。

(9) 改性松香的增黏剂性能^[5]

松香能发生很多的化学反应，一方面表现了松香的化学性质很活泼，另一方面也可以利用松香化学反应来改性松香。由于松香有软化点低、易氧化、会结晶、脆性大等缺点。通过其共轭双键氢化、聚合、歧化和加成反应，生成氢化松香、聚合松香、歧化松香和马来松香。通过羧基酯化、皂化、氨解和还原反应，生成松香酯、松香盐（皂）、松香胺和松香醇等改进松香。经过化学改性后的松香不仅改变了松香的软化点和脆性，而且也提高了稳定性，酸价降低，溶解性更好。松香经过氢化反应，提高抗氧化性；再进行酯化，又可增加它和橡胶或高聚物的相容性，所以在胶黏剂工业常采用氢化松香等改性松香酯作为增黏树脂。 α -蒎烯和 β -蒎烯二者是松香生产的联产品松节油的主成分，可以分别聚合制备得到： α -蒎烯树脂， β -蒎烯树脂和蒎酚树脂等，它们也可作为增黏剂使用^[6]。

改性松香类增黏剂主要性能见表 9-10，其中它们的压敏性，快黏性和低温性等都是石油树脂无法代替的。

表 9-10 改性松香类和石油树脂类增黏剂主要性能比较

类 别	黏合力	快黏力	内聚力	相容性	耐老化性	色调
氢化松香甘油酯	良	优	良	良	优	优
蒎烯树脂	良	良	良	优	良	良
C ₅ -树脂	良	良	良	良	良	中→优
C ₉ -树脂	中	中	优	中	良	中

增黏剂在胶黏剂中主要功能是：①增加初黏性；②改进润湿性；③给予增塑性，延长胶黏剂开裂时间；④增加填料与聚合物混合能力；⑤降低生产成本。

改性后的松香作增黏剂使用时具有以下几种性能。①经过化学改性后的松香树脂的软化点大大改善，适宜于胶黏剂的制备的需要。②不同改性松香树脂增黏剂其抗氧化性能是不同的。其制成的胶黏剂的粘接力能较长时间保持不变。③在胶黏剂中，加入相容性增黏剂，体系能呈均匀相状态。此时，树脂起增塑作用，降低整个体系的黏度；随着树脂比例增加，黏度变小，粘接力迅速提高。当树脂浓度达到某一值时，粘接力达到最大值，此时体系黏度最小。超过这一数值胶黏剂粘接力就急剧下降，体系黏度又增加。增黏树脂软化点越高，粘接力最大值越出现在含树脂比例低的位置。快黏力的这种倾向比粘接力更为明显，所以在胶黏剂配方中必须找出合适的增黏剂比例。④软化点高的松香树脂其熔融黏度也高，对于同一软化点的树脂，熔融黏度受树脂的分子结构、分子量分布等因素影响。高聚物在熔融状态黏度一般很大，加入熔融黏度低的增黏剂就可降低胶黏剂黏度，提高其性能。但是对于一些特殊要求的胶黏剂来讲，有时需要使用高黏度的树脂。⑤不同增黏剂在胶黏剂中热稳定性是不同的。松香的热稳定性很差，但是消除共轭双键所得改性松香如氢化、聚合、歧化等松香及其酯类其稳定性就有明显的提高。⑥增黏树脂与高聚物分子结构的相似性，会使胶黏剂具有更高的粘接力 and 快黏力。⑦松香及一些改性松香容易结晶，使用结晶的松香，会使胶黏剂黏性下降，将松香通过聚合、酯化等反应，则可避免结晶现象发生。⑧选择合适的反应条件可生产出浅色松香树脂。但重要是色泽的稳定性，这是由其分子结构所决定。⑨对于一些特殊用途的胶黏剂需要考虑增黏剂的酸价和电绝缘性。如与皮肤接触的医用胶布，需用酸价低的。用聚氯乙烯电绝缘胶带，不仅需要酸价低，而且要绝缘电阻高的树脂。

不同类型的胶黏剂，将根据需要选用不同特点的增黏树脂。①溶剂型胶黏剂通常由弹性体、增黏剂、增塑剂和溶剂所组成。其中弹性体有天然橡胶、再生橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、聚异丁烯等，常用增黏剂有氢化松香甘油酯、全氢化松香甘油酯和季戊四醇酯、聚合松香甘油酯和季戊四醇酯，马来松香季戊四醇酯及精制松

香季戊四醇酯，一般用量为 30%~50%。②热熔胶黏剂主要包括聚合物、增黏剂和石蜡。聚合物产生内聚力和韧性；增黏剂可以改进初黏性、流动性和润湿性；石蜡则可降低黏度及成本。常用增黏剂有氢化松香、聚合松香、氢化松香甲酯、甘油酯和季戊四醇酯，聚合松香甘油酯和季戊四醇酯、萜烯树脂等，用量 20%~50%。③乳液型胶黏剂由高聚物胶乳与增黏剂乳液组成。常用高聚物胶乳是天然橡胶、丁苯橡胶与丙烯酸和醋酸乙烯类。不同胶乳要配合不同增黏剂乳液，关键要考虑增黏剂的分子量及其化学结构。常用松香类增黏树脂，包括氢化松香甲酯、三甘醇酯、甘油酯、季戊四醇酯，二聚松香季戊四醇酯及马来松香季戊四醇酯等，用量约 10%~20%。由于改性松香类增黏剂都不溶于水，所以用于乳液型胶黏剂中就必须先将增黏剂制成乳液才可使用。

参 考 文 献

- 1 刘显亮，刘寿平，李希成．松香在胶粘剂上的应用．江西师范大学学报（自然科学版），1989，8，13（3）：92~97
- 2 松香再加工及利用．杨东海编译．中国林业出版社出版，1984
- 3 中国专利 CN1245192
- 4 王景明，孙玉泉，王春利．造纸施胶剂——分散松香胶．天津化工，1995，（2）：12~14
- 5 宋湛谦．松香类增粘剂．粘合剂，1991，（6）：45~48
- 6 杜官本，何森泉．萜烯树脂及其在压敏胶粘剂中的应用．云南林业科技，1995，9，72（3）：70~71
- 7 李晓宣，李星纬．阳离子化松香的研究（I）．化学通报，2000，（1）：33~35
- 8 路嫔，谢福斌，梁海燕等．阳离子分散松香胶的研制方法及途径，化学与粘合，2001，（2）：60~63
- 9 冯改灵，朱雁，谢青等．松香胶的施胶理论．河南科学，2002，6，20（3）242~244
- 10 中国专利 CN1088602
- 11 中国专利 CN1071680
- 12 中国专利 CN1021528
- 13 中国专利 CN1055941
- 14 中国专利 CN1188129

- 15 中国专利 CN1377710
- 16 中国专利 CN1364671
- 17 中国专利 CN1013869
- 18 中国专利 CN1163429
- 19 中国专利 CN1355268
- 20 王崇高. 发泡基材用的压敏胶粘剂的研制. 粘接, 2000, 21 (1): 30~31
- 21 刘国桢, 王兴凤, 韦桂英. 松香聚氨酯胶粘剂的合成与性能. 粘接, 1989, 10 (3): 1~4
- 22 中国专利 CN1069994
- 23 王景明, 孙玉泉, 王春利. 造纸施胶剂——分散松香胶. 天津化工, 1995, (2): 12~14
- 24 李晓宜, 李星纬. 阳离子化松香的研究 (I). 化学通报, 2000, (1): 33~35
- 25 崔建国, 樊平, 李建新等. 马来松香胶粘剂的制备. 广西化工, 1991, (2): 47~49
- 26 路斌, 谢福斌, 梁海燕等. 阳离子分散松香胶的研制方法及途径. 化学与粘合, 2001, (2): 60~63
- 27 冯改灵, 朱雁, 谢青等. 松香胶的施胶理论. 河南科学, 2002, 6, 20 (3) 242~244
- 28 中国专利 CN1045595

第 10 章 明胶胶黏剂

10.1 概述^[1~4]

明胶是把存在于动物体中的胶原蛋白经适度水解和热变性而得到的水溶性高分子物质。它是相对分子质量 $2 \times 10^4 \sim 4.5 \times 10^5$ 之间的一种蛋白质，是动物皮、骨、腱中最重要的蛋白质组分，如存在于真皮结缔组织胶原纤维中的胶原蛋白，约占真皮干物质的 98%。胶原是存在于所有动物皮肤和骨头中的主要结构蛋白、胶原分子是由 3 根多肽链 (α 链) 组成的，它们彼此互相缠绕，构成三链螺旋结构。在胶原分子内的 α 链中，存在于羧基和氨基之间的氢键可起到稳定三链螺旋体的作用。随着动物年龄的增长，存在于胶原分子之间的共价键使胶原分子长度达 3000 nm ($0.3 \mu\text{m}$)，直径达 150 nm。每一条 α 链有约 1050 个，共有 20 种不同的氨基酸相互联结在一起的氨基酸。

胶原在常温下，不溶于冷水和稀酸、稀碱溶液。但是，在热水中在一定的 pH 值的条件下，胶原可以发生水解而成为明胶。所以，胶原是明胶的前体。明胶根据生产的原料来源不同可以分成为骨胶、皮胶和鱼明胶。如用动物的骨头为原料加工而成的明胶称为骨胶；由动物的皮为原料加工而成的明胶称为皮胶；由鱼的皮、骨头等加工而成的明胶又称为鱼明胶。

按照生产加工方法的不同明胶可分为酸法胶、碱法胶和酶法胶，即在酸性介质中提取的明胶称为酸法胶，又叫 A 胶。在碱性介质或近似中性介质中提取的明胶称为碱性胶，又叫 B 胶。在适度的 pH 值的介质中经酶处理而提取的明胶称为酶法胶。按品质不同可以把明胶分为高档明胶、低档明胶和骨胶。原料经过精选、杂质处理且经过温和水解而得到较高质量的明胶为高档明胶，一般简

称为明胶。原料预处理且经过温和水解提取质量要求较高的明胶后，再升温提取的低质量的明胶称为低档的明胶，如皮胶。骨料预处理后在一定的条件下提取的低质量的明胶称为骨胶。明胶按用途可以分为食用明胶、照相明胶、药用明胶、工业明胶和皮胶等。有的将明胶，骨胶和皮胶称为“三胶”，也有的将明胶，工业胶和骨胶称为“三胶”。不论哪种叫法都说明了明胶的质量有区别，使用的价值也不一样。

加工生产明胶的原料很广泛。我国历史上就有用鹿、马、牛、鱼、龟等的骨和皮加工而成的明胶，如 2000 多年以前，《淮南子》（刘安著，公元前 179~122 年）一书中就论述了阿胶能治病。《开工天物》一书中也论述了弓箭的制造需要用到动物胶，可见我国用胶的历史很悠久。然而，明胶的工业生产源于国外，1690 年荷兰实现了明胶生产工业化，随后传到英国、法国和德国。我国从 1921 年在上海才开始小规模工业生产明胶，随后，在 20 世纪 30 年代和 40 年代在天津、武汉、重庆等地建起了以骨、皮为原料的明胶厂。近几十年来，我国明胶工业发展很快，工业设备及生产工艺都有了很大的进步，不仅能大规模生产食用明胶、药用明胶、照相明胶，而且还结束了照相明胶长期依赖进口的局面。

明胶的生产是一个复杂的化工生产过程。不仅生产工序多，胶原在生产过程中能发生各种变化增加了明胶生产的复杂性，而且原料的来源、种类、鲜度、生产工艺、设备、气候、环境及水质的不同都能影响明胶的质量。要保证高质量的明胶生产，就必须严格精选生产原料，严格控制生产条件。

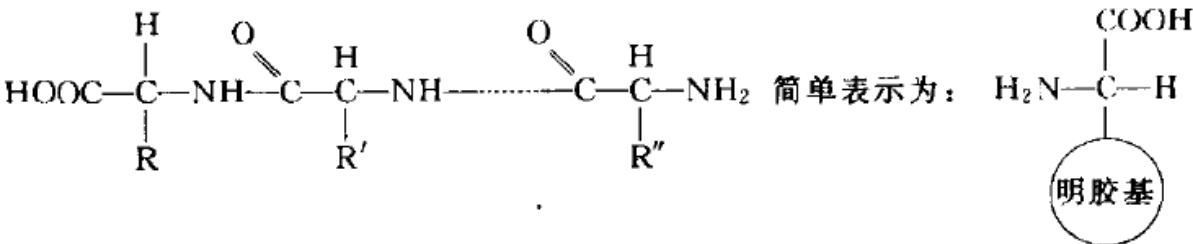
明胶具有许多优良的物理、化学性质，在许多学科如生物学、光学、医药学和工业技术领域如感光材料、食品工业、医药工业、印刷和胶黏剂工业等方面有着广泛的用途。目前我国已有三四十个行业用明胶作配套材料。如在生物化学中，明胶是研究蛋白质一级结构的一种模型蛋白。在医药上，明胶血浆代用品有氧化聚合明胶、变性液化明胶、尿素交联明胶等用于抗休克。吸收性明胶海绵是采用优质药用明胶为原料配制而成适

宜的胶液，进行打泡，并加入一定量的甲醛溶液作硬化剂，然后经冻结、干燥、灭菌、无菌包装制得。它具有优良的止血特性，又能被机体组织吸收，因此，在平时和战时广泛用于各种外科止血。在药物制剂中，常作为延效剂使用（长效 ACTH）、药物基质（栓剂）和生化药物晾干剂的支持剂。药物赋形剂（胶囊剂）是以食用明胶为主要原料，辅料有甘油、琼脂、食用色素、防腐剂等，模压成空胶囊，即胶丸，可用来作药物的内服包装丸，如速效感冒丸、氟哌酸胶丸等。胶囊剂不仅外表整洁美观，容易吞服，而且可掩饰药物不适的臭味、苦味、异味；并且在胃内崩解快，一般服后 10 min 即能崩解释放药物，疗效比片剂为快。某些药物需要到肠中呈现药效时，可制成肠溶型胶囊剂，因此成为极有发展前途的内服包装胶丸。明胶是感光乳剂的载体，它是制造胶片的主要原料，几乎占乳剂原料的 60%~80%，如民用胶卷、电影胶片、X 光胶片、印刷胶片、卫星和航空测绘用胶片等。明胶在食品工业中可用来制软糖和食品添加剂，做冰激凌的稳定剂，火腿、香肠的胶黏剂，是一种难得的食品原料，且用量很大。明胶具有极佳的黏合性能，一直在家具行业、皮革制品、胶纸带、纸盒、砂布、砂纸、火柴等行业中传统地使用着。近来研究发现，通过改性可以使明胶胶黏剂获得许多特殊性能，如明胶和间苯二酚、甲醛进行反应，可以制作成一种良好的外科手术胶黏剂；明胶与乙烯基吡咯烷酮反应，也可以制成一种医用的固体胶黏剂，明胶与甲基纤维素、聚乙烯醇、石英作用可以生产出粘合房屋建筑材料的胶黏剂；明胶与酚醛树脂可以制成粘合玻璃纤维品的胶黏剂，这种胶黏剂能大大地改善玻璃纤维品的挠曲性能及延展性能；明胶环氧树脂改性可以提高抗水性及黏度，是层压板的理想的胶黏剂；用三氯乙酸钠或钾处理可以制出中性、稳定的胶黏剂；明胶在智能胶黏剂的配制方面也有很大作用，含有极性链段和非极性链段的微相分离的高分子材料的界面具有刺激响应性，当其和非极性基材相接触时，分子链中的非极性链段便会

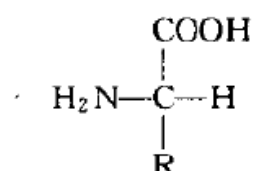
产生刺激响应而起黏合作用；当其接触极性基材时，则极性链段产生刺激响应而起黏合作用，智能胶黏剂就是利用这一原理而制成的，这种胶黏剂可用于非极性材料的粘合，也可用于极性材料的粘合，还可以同时用于粘合极性和非极性材料，这种胶黏剂的开发成功将对未来的方方面面产生重大的影响。其次，明胶在化工、纺织等部门也有重要作用，据报道我国现有 1700 多种产品都采用明胶作原料。总之，明胶在胶黏剂方面的用途是十分广泛的。

10.2 明胶的组成、结构

明胶是具有特性的蛋白质。明胶的蛋白质是由 20 种不同的氨基酸组成的多肽链构成的，如下式所示：



一个氨基酸的氨基和另一个氨基酸的羧基反应生成酰胺键，即为肽键，肽中相应的氨基酸称为残基。两个氨基酸组成的肽称为二肽，三个以上的称为多肽。明胶溶液在 230 nm 左右的吸收则主要是由肽键的 C=O 基 $n \rightarrow n^1$ 跃迁所引起的。酰胺键的存在可以通过紫外、红外光谱的研究得到证明。明胶是由分子量不相等的多肽链蛋白质构成的，分子量很大。按计算和测定方法的不同又可分为数均分子量 M_n ，重均分子量 M_w ，Z 均分子量 M_z 和黏均分子量 M_v 。由于酸和碱对胶原肽链的降解作用基本上是非专一性（非选择性）的，这一点，决定了明胶大分子分子量的多分散性。像绝大多数高分子化合物一样，分子量多分散性是明胶的基本特征之一，虽然可以用平均分子量来描绘分子的平均尺寸，但单用它还不能充分说明明胶等高分子材料的物理力学性能^[5]。明胶既没有固定的分子量，也没有固定的结构。但是，在酸、碱或酶的催化作用下，明胶彻底水解，最终产物为 α -氨基酸，其构型为 L-构型，可用如下构型表示：



这些 α -氨基酸为丙氨酸、精氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、脯氨酸、羟基脯氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、赖氨酸、羟基赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸等。几种明胶中氨基酸的含量见表 10-1。

表 10-1 几种明胶中氨基酸的含量 (以每 1000 个残基中所含残基计)

氨基酸的名称	牛皮胶	骨胶	猪皮胶	氨基酸的名称	牛皮胶	骨胶	猪皮胶
赖氨酸	24.8	27.6	26.2	苏氨酸	16.6	18.8	17.1
羟基赖氨酸	5.2	4.3	5.9	甘氨酸	336.5	335.0	326.0
组氨酸	4.8	4.2	6.0	丙氨酸	106.6	116.6	110.8
精氨酸	47.9	48.0	48.2	缬氨酸	19.5	21.9	21.9
天门冬氨酸	47.8	46.7	46.8	蛋氨酸	3.9	3.9	5.4
谷氨酸	72.1	72.6	72.0	亮氨酸	24.0	24.3	23.7
脯氨酸	129.0	124.2	130.4	异亮氨酸	11.3	10.8	9.6
羟基氨基酸脯	94.1	93.3	95.5	酪氨酸	4.6	1.2	3.2
丝氨酸	39.2	32.8	36.5	苯丙氨酸	12.6	14.0	14.4

从表 10-1 可以看出, 不同来源的原料和不同处理方法氨基酸的含量有所不同, 不同的胶源在预处理方法及强烈的程度上不同, 也会导致明胶的成分有很大的差异。明胶除了含有氨基酸外, 还含有水, 约为总量的 9%~15%。还含少量的碳水化合物、核酸碱基、醛类以及其量为 2% 以下的一些无机盐类。

10.3 明胶的物理性质

明胶是多肽链蛋白质组成的高分子物质, 所以明胶具有高分子物质的一些物理特性。

(1) 溶胀与溶解性能

温水是明胶最普通的溶剂。将干燥的明胶置于水中, 可以看到明胶的外层慢慢地溶胀, 若稍微加一下热, 明胶与水形成均匀的溶液。明胶的溶解速度和溶解度受明胶分子的结构、组成、溶剂的用

量以及温度等因素的影响。明胶的分子量小或者明胶中小分子所占的比例越大，明胶的溶解速度就越快，在温度较低的情况下，明胶的溶解速度较慢，甚至只能部分溶胀而不能溶解，当温度慢慢升高，溶胀慢慢转变成溶解，溶解速度慢慢增大，直至完全溶解成为透明均匀黏稠液体^[6,7]。明胶的溶解方法如下。

① 将明胶倒入冷水中，经 10 min 浸泡，用热水浴法加热搅拌溶解（注意温度不要超过 70 ℃）。

② 将明胶倒入冷水中，10 min 后用小火加热（注意温度不要超过 70 ℃），并不断搅拌直到完全溶解。

③ 温水（40~50 ℃）中倒入明胶后不断搅拌直到完全溶解，此法适宜小量。

明胶与水的比率越大，溶胀的速度也越快，水的渗透作用越强，溶解速度也就变大了。各种酸性或碱性水溶液都可溶解明胶，但是在等电点时溶液会出现浑浊现象，有部分氨基酸从溶液中析出。明胶除了能与水互溶以外，在常温下，明胶可以溶于尿素、硫脲、硫氰酸盐以及浓度较高的溴化钾或碘化钾的溶液中，也能溶于乙酸、苯酰乙酸、水杨酸、苯二甲酸、甲酰胺、三氟乙醇等有机溶剂。明胶不溶解在甲醇、伯醇、仲醇、乙二醇单醚、氯仿、乙腈、丙酮等有机溶剂中。明胶溶液与乙酸、甘油、甲酰胺、三氟乙醇、甲酰胺、乙烯二胺、二甲亚砷、二甘醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、磷酸二甲酯、磷酸三乙酯等有机溶剂互溶。各种盐类水溶液对明胶的溶胀与溶解比较复杂。盐类水溶液对明胶的溶胀过程起作用，例如，把干燥的明胶分别在 1 mol 的氯化镁、氯化钙、氯化钠等溶液中溶胀，可以发现，在每一种溶液中，明胶溶胀的情况都不一样。若向溶液中加入氯化锂和氯化铯溶液，则明胶的溶胀会好一些。一般认为中性盐抑制溶胀，抑制溶胀能力大小顺序为草酸盐>酒石酸盐>磷酸盐>硫酸盐>醋酸盐>碘化物>硝酸盐>溴化物>氯化物。酸性盐或碱式盐对明胶的溶胀过程起增速作用。

（2）“固体”明胶的力学性能

含有 9%~15% 范围内的水的明胶称为固体明胶。固体明胶的

力学性能是以明胶膜测定的，在恒定温度和应变速率下，负荷-伸展随相对湿度的变化而变化。用冷风干燥（相对湿度 70%，温度 20℃）制得的薄膜的拉伸强度高，断裂伸长度小；同等扩张下，用空气干燥（相对湿度 70%，温度 55~60℃）时制得的薄膜的断裂伸长度大，然而在相对湿度 75% 和 85% 时，情况刚好相反。

（3）凝聚明胶的力学性能

凝聚明胶简称为凝胶，仅存在于一个很窄的温度范围内，其上限是凝胶的熔点（其高低取决于明胶的质量及浓度），下限为其冰点。凝胶在冰点时结晶。凝胶的力学性能对湿度的变化十分敏感，即使在常温条件下，也会随时间、受热以及明胶溶液的环境而发生变化。凝胶有一定的弹性，若给凝胶一个力，凝胶的弹性限度服从虎克定律，如果延长张应力的作用时间，凝胶就会出现蠕变现象或应力松弛现象，同时凝胶还会产生不可逆形变。

（4）溶液明胶的力学性能

高分子量的明胶超过凝胶化温度时，明胶成液体，其溶液呈相当强的黏弹性。其黏度及各种有关的性能将会随时间的变化而变化。提高温度、降低相对分子质量、降低浓度或上述几个因素的综合影响，都会导致其流变性能的变化。这是在配制明胶胶黏剂的时候要特别注意的。

（5）明胶的光和热性能

由于组成明胶的氨基酸具有旋光性，所以明胶的溶液、凝胶及胶膜都具有旋光性。随着明胶的凝胶化，其旋光度会急剧地下降，随后下降速度减缓，但是不能达到一个恒定值。其比旋光度 $[\alpha]_D$ 为 $-120^\circ \sim -350^\circ$ ，这些变化属可逆变化。当用 X 射线、 γ 射线或紫外线照射时，明胶发生变性。

明胶受热至一定程度也要发生变性。温度越高，变性所需的时间越少。

（6）明胶溶液的黏度^[8,9]

明胶浓度低于 1% 的溶液称为稀溶液。在研究明胶溶液时，常用溶液的黏度的概念。所谓黏度就是液体流动时内摩擦大小的量

度。与溶质分子的大小、形状、溶剂的性质以及环境的因素有关。
黏度的表示方法有：

相对黏度 $\eta_r = \eta / \eta_0$

式中， η 为明胶溶液的黏度； η_0 为相应的黏度。

增比黏度 $\eta_{sp} = \eta_r - 1$

比浓黏度 $\eta_{ren} = \eta_{sp} / c = (\eta_r - 1) / c = (\eta - \eta_0) / \eta_0 c$

式中， c 为明胶溶液的浓度，g/100 ml。

比浓对数黏度 $\ln \eta_0 / c = \ln(1 + \eta_{sp}) / c = \eta_{sp} / c (1 - 1/2 \eta_{sp} + 1/3 \eta_{sp}^2 - \dots)$

若将比浓黏度外推到无限稀时，即为溶液的特性黏度 $[\eta]$ ：

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_r / c$$

① 黏度与分子量的关系 明胶分子量是决定明胶溶液黏度的主要因素。在一定的条件下，可以用黏度来表征分子量的大小。特性黏度 $[\eta]$ 与分子量 M 之间的关系服从下面的经验公式：

$$[\eta] = KM^\alpha$$

式中， K 、 α 为常数，一般取决于明胶溶液的性质。虽然不同来源的明胶都服从于这个关系式，由于不同的明胶在结构上的差异，使得经验常数 K 与 α 对不同的明胶有不同的值。这一点与一般合成高分子化合物不同。一般高分子化合物只要被测高聚物一定和测定条件相同， K 和 α 即确定不变。

明胶的质量分数越高，其溶液的黏度越大。明胶溶液的质量分数与黏度呈指数关系，不是呈直线上升的关系。通常控制明胶的适宜质量分数可以得到适宜的黏度。

② pH 值对黏度的影响 实验证明，明胶溶液的黏度在等电点处为最低，尤以新配制的溶液更为显著。因为当 pH 值为等电点时，正负电荷数相等，明胶分子此时为电中性，分子链可能实现最大程度的折叠使得因氢键存在而引起的分子间作用降低到最小程度。分子收缩，所以黏度最低。当偏离等电点使 pH 值升高或降低时，黏度都增加，例如将明胶溶液于 52 °C 下静置 24 h，其黏度将在 pH=7.6 时有一个较为显著的极大值。当 pH>8 时，这种变化并不显著，而

当 $\text{pH} < 8$ 时, 就变得非常明显。斯太英斯比 (Stainaty) 曾经指出稀溶液的黏度随着溶液的 pH 值而变化, 是由于分子带电的影响而使分子变形。明胶分子的净电荷随 pH 值变化而增加, 静电的排斥力使得明胶分子链展开, 从而使黏度增加。在明胶溶液中加入酸或碱, 当达到一定数量后, 加入的反离子量已足以降低电荷间的作用力, 故超过一定的 pH 值后, 分子链的展开程度反而有减弱, 黏度又趋下降, 所以无论是碱法胶还是酸法胶, 在等电点两边, 即在酸性介质或在碱性介质中, 都各有黏度的最大值出现。

如果加入中性电解质, 可以减弱 pH 值对黏度的影响, 离子强度愈大, 效果就愈明显。这是由于加入电解质时, 随着离子强度增加, 分子链上净电荷间的作用力减弱, 使得明胶溶液的黏度对 pH 值的依赖性变小。在配制明胶胶黏剂的时候要特别注意控制明胶溶液的 pH 值, 这是保证胶黏剂稳定的重要的措施。

③ 明胶溶液浓度对黏度的影响 研究结果表明, 明胶溶液的黏度近似为其浓度的函数。例如, 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 皮胶溶液的黏度与浓度的关系如下所示:

$$\ln \eta_r = Kc$$

式中, K 为常数, c 为浓度。

(7) 凝聚与凝胶化现象

明胶溶液中常常发生凝聚与凝胶化现象。凝聚现象发生在稀溶液中。在室温或低于室温的条件下, 这类明胶溶液不会冻结成凝胶, 但明胶分子会产生聚集, 形成聚集体, 这个现象称为凝聚。

凝聚作用与温度相关。首先凝聚体的大小不仅依赖于温度, 也依赖于升温过程。例如在小于或等于 $0.2\text{ g}/100\text{ ml}$ 的明胶溶液中, 保持在 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下与 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下相比, 前者产生的凝胶体粒度大些, 此外, 先升温到 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 放置 18 h 后再升温到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 则粒度的大小产生变化, 后者的比前者的大些。但是在恒定温度下, 凝聚体对于稀释作用是稳定的。

凝聚作用还与浓度相关。在一定介质中, 凝聚的程度随着明胶浓度的增加而增加。此外, 加入特殊离子于明胶的稀溶液中能促进凝聚作用发生。如柠檬酸盐、乳酸盐、乙酸盐等, 其中柠檬酸根离

子助长凝聚的能力最强。

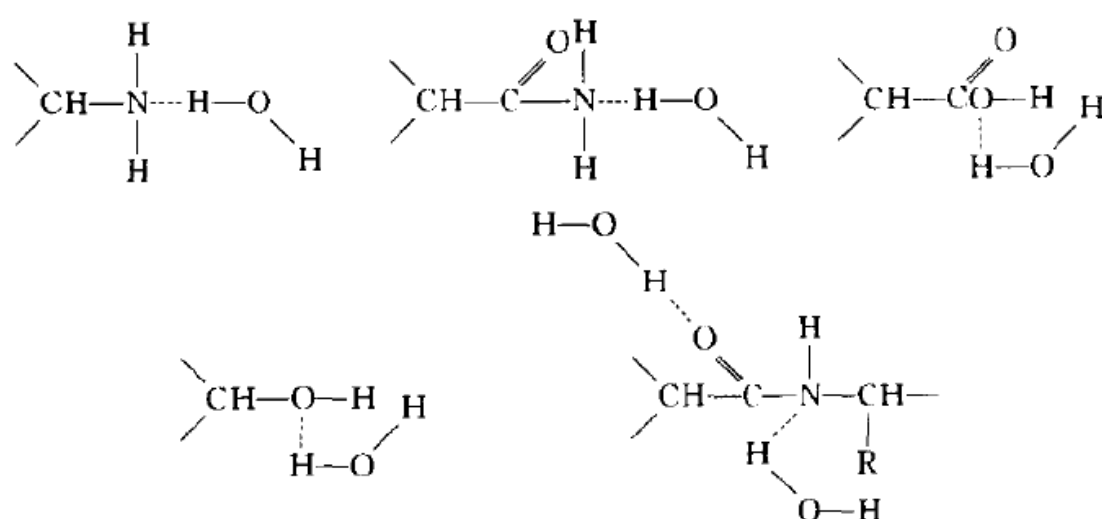
还有一种特殊的凝聚作用，就是胶原的复原。明胶凝聚成胶原仅是部分的，且与明胶来源、浓度和环境温度有密切的关系，这种复原往往在特定的浓度和特定的温度下发生。如变性的酸溶性的小牛皮明胶，在最低温 26°C ， 0.25 mol 的柠檬酸盐缓冲溶液 ($\text{pH}=3.7$) 中。能部分形成天然状的胶原子。利用鱼鳔胶原和犊牛皮胶原制得的明胶，经研究表明，在很稀的溶液中最多只有 70% 的全胶原结构被复原。

与凝聚现象不同的是凝胶化发生在浓溶液中，然而凝胶化伴随着凝聚作用的发生。明胶的浓溶液冷却到某一温度时，体系产生固化而失去流动性，同时获得刚性这种现象称为凝胶化。固体明胶有凝胶和冻胶两种，凝胶是化学键交联引起的，冻胶则是次价键力缔合而成的。由于明胶在溶液中起主要作用的是氢键力，氢键在化学中是次价键，因此使得凝胶和冻胶难以区别，只以不可逆凝胶和可逆凝胶相应存在。

凝胶比凝聚更为复杂，现在认为由胶液凝胶的转变包含着在整个体系内产生网络，有限数量的内部分子的相互联结是形成网络的必然条件。

(8) 胶体性质^[10]

明胶的水溶液的胶体性质因水合作用而发生。明胶分子侧链分布着各种不同的极性基团，水分子与极性基团以氢键结合，发生水合作用，形成水分子膜包围着明胶分子，所以明胶是亲水胶体。明胶与水形成氢键有以下几种形式：

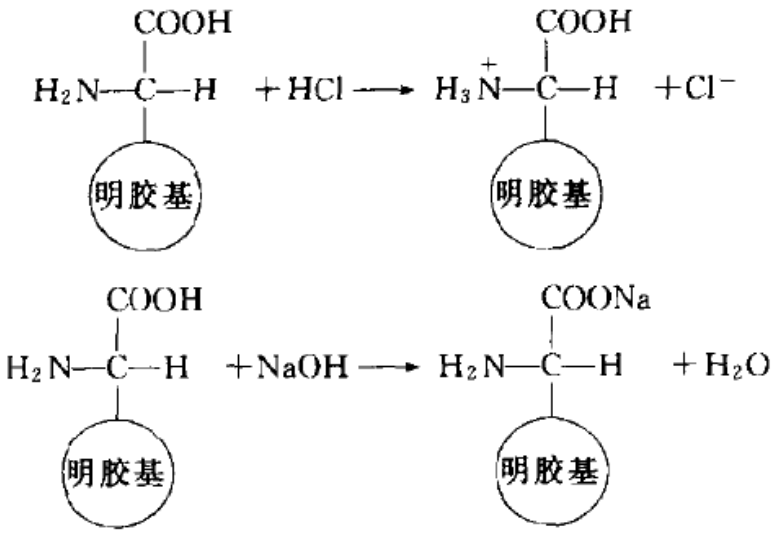


由于明胶能形成氢键和自身带电荷以形成稳定作用，其水溶液不会互相凝聚而析出。只有调节明胶溶液的 pH 值至其等电点状态时或加入脱水剂时才有可能使明胶凝聚而析出。因此，明胶不在其溶液的等电点时，其溶液是比较稳定的。

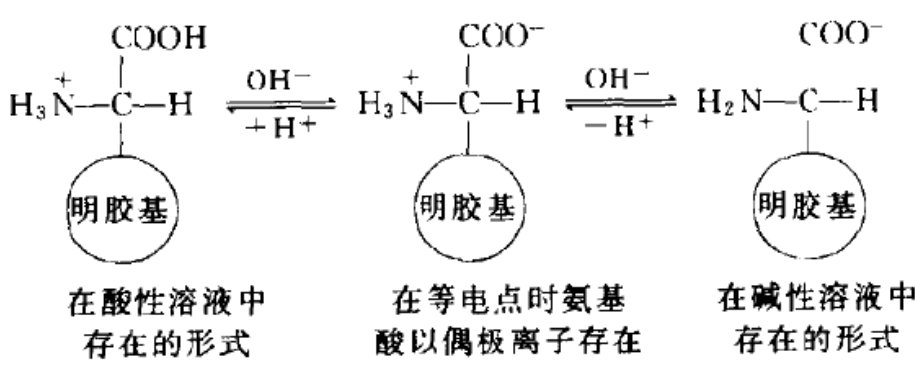
10.4 明胶的化学性质^[1,2]

(1) 两性和等电点

明胶分子中含有氨基和羧基双官能团，所以它们既具有胺类官能团的性质，又具有羧基官能团的性质，即具有两性。同时还具有这两种官能团相互影响而赋予胶黏剂的某些特殊性能。明胶与强酸或强碱作用生成盐。



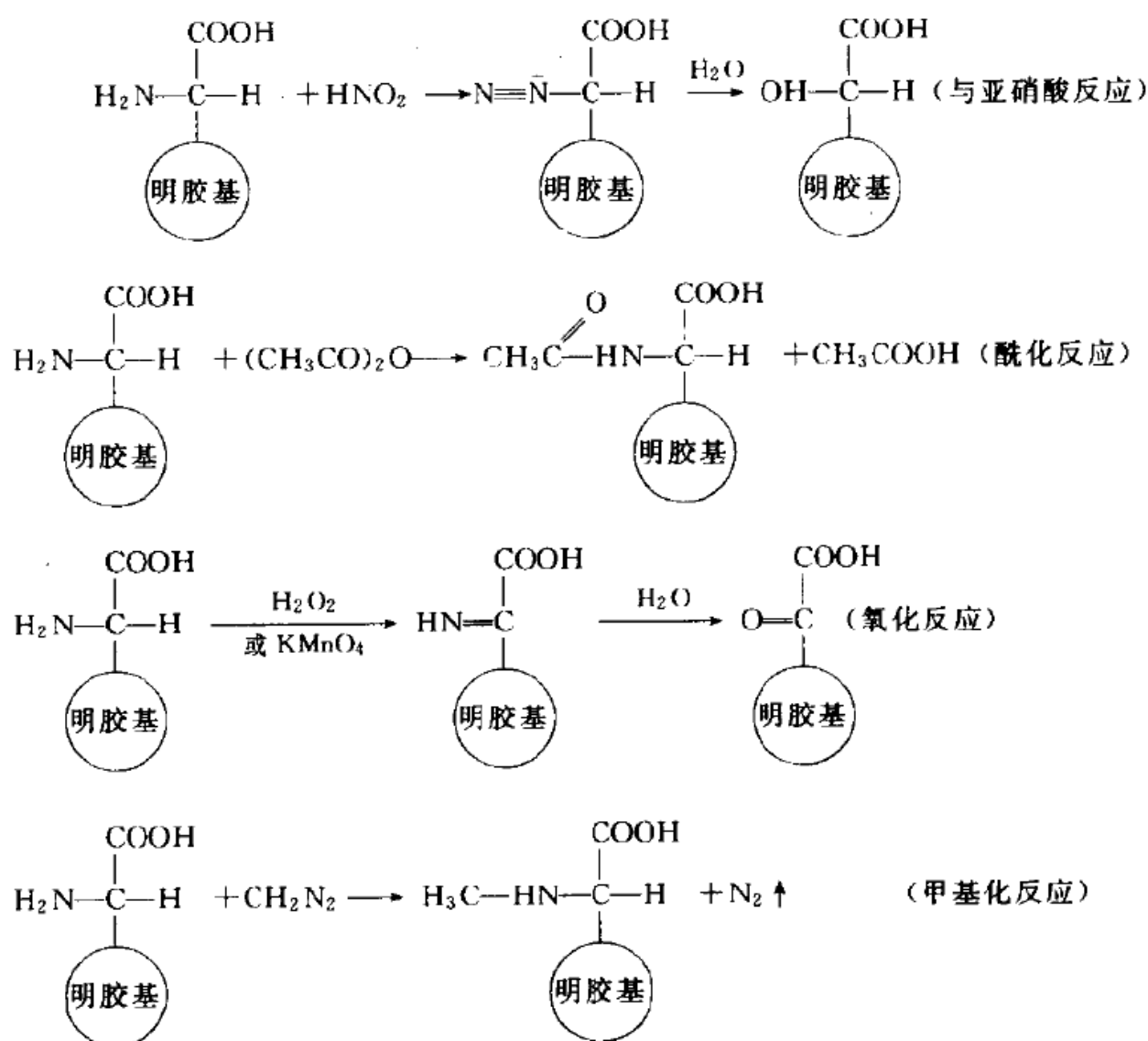
在一定 pH 值时氨基酸分子内发生质子迁移形成内盐，呈两性离子状态，电泳时既不向正极也不向负极移动（电荷的总代数值为零），这时的 pH 值就是明胶溶液的等电点（PI），如下式所示：



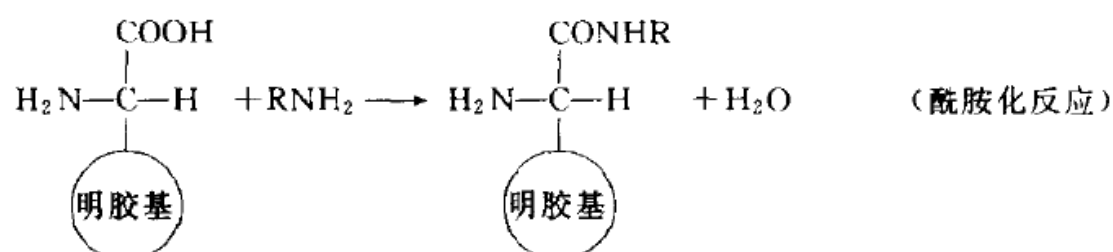
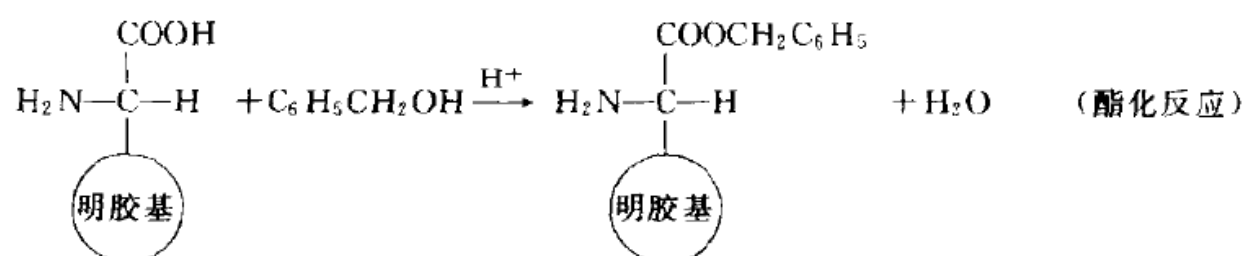
红外光谱研究表明明胶分子中的氨基酸没有典型的羧基（COOH）伸展振动吸收峰（1725～1700 cm⁻¹），而只有负离子

(COO^-) 的伸展振动吸收峰 ($1650 \sim 1545 \text{ cm}^{-1}$), 也没有游离的氨基 ($\text{H}_2\text{N}-$), 在水溶液中或晶体状态时以两性离子存在。当明胶处于等电点状态时, 它的许多性质如水合作用、黏度、凝聚所需的盐或有机溶剂的用量、溶胀性等都处于最低值状态。这对明胶的生产与应用来说, 无疑是很重要的。从氨基酸的偶极离子可以看出, 它的酸性不是一 COOH 表现出来的供质子的能力, 而是一 NH_3^+ 的行为。同样, 它的碱性也不是一 NH_2 结合质子的能力, 而是一 COO^- 的碱性行为。在酸性溶液中, 偶极离子中的一 COO^- 接受质子使平衡向左移动; 在碱性溶液中, 一 NH_3^+ 提供质子使平衡向右移动。

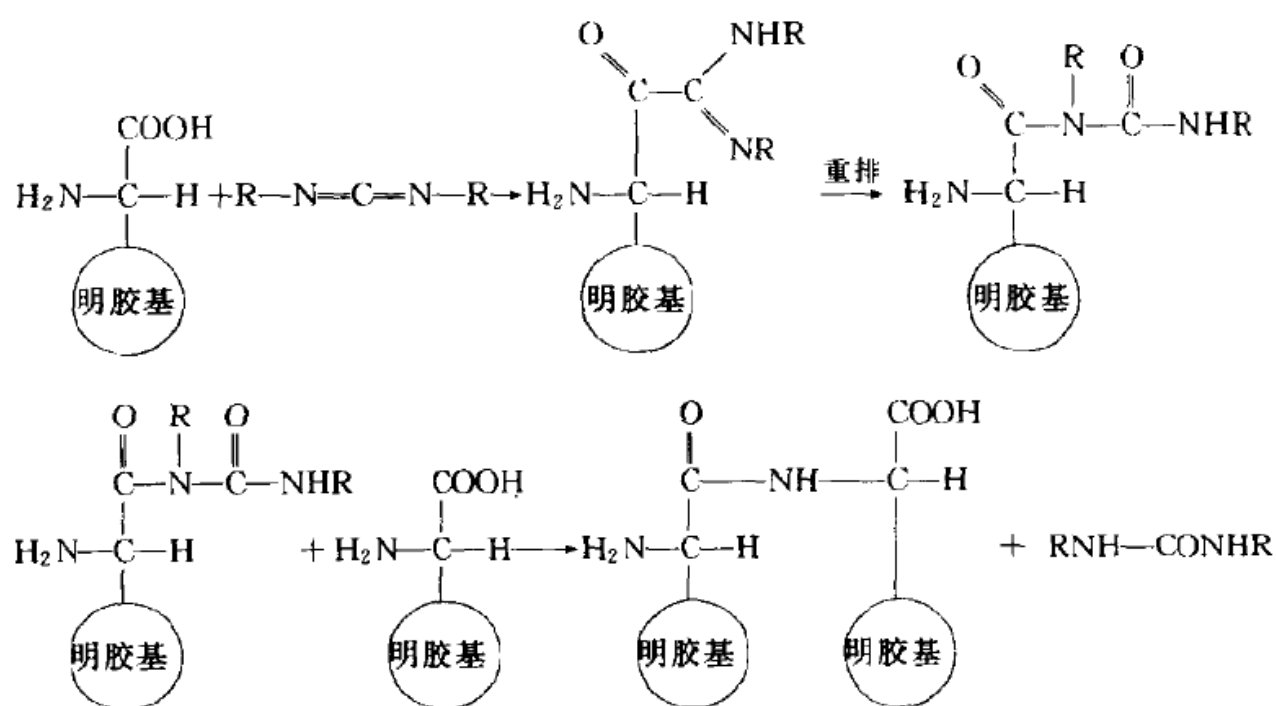
(2) 明胶中氨基的反应



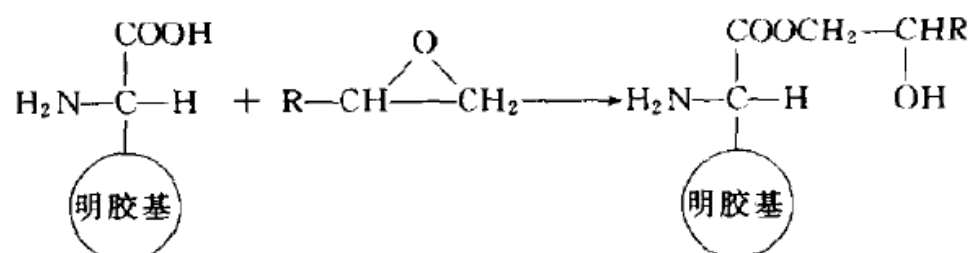
(3) 明胶中羧基的反应

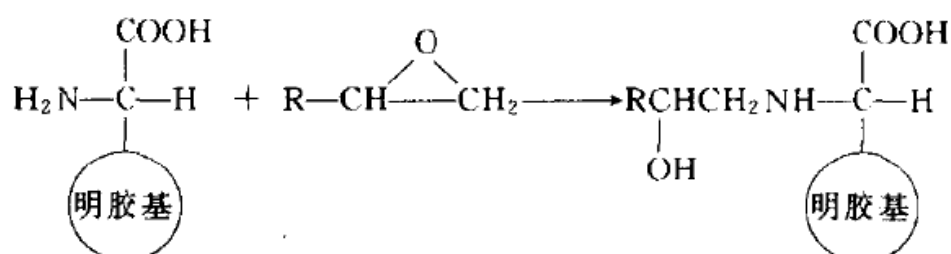


明胶中的羧基可以与胺发生酰胺化反应生成酰胺，也可以与碳化二亚胺反应，第一步生成酰基脲中间体，经重排生成尿素的衍生物，第二步明胶中的氨基又取代尿素的衍生物形成交联物质，其反应式如下：



明胶上的羧基与氨基可以与环氧衍生物反应生成相应的酯和酰胺，这是明胶改性的很重要的反应，反应式如下：





明胶中的羧基还可以发生一些其他的反应。例如，酰氯化反应、还原反应、取代反应与乙烯砜的加成反应等等。这些反应对明胶的生产与运用，明胶的改性都是很重要的。掌握了这些反应对明胶胶黏剂配方的设计，对胶黏剂的生产以及生产过程的控制、分析也是很有帮助的。

(4) 明胶的水解反应

明胶的水解有三种方法：

① 明胶与稀硫酸或盐酸共热数小时使肽键发生断裂生成小的明胶分子或者是氨基酸；

② 在升高温度的条件下加入石灰乳或氢氧化钡处理也能使明胶发生水解；

③ 利用细菌、真菌或胰腺等淀粉酶在一定的温度和 pH 值的介质中进行水解。

随着水解的进行，明胶分子中的肽键发生断裂生成小的明胶分子，明胶的结构越来越简单，黏度也越来越低。温度和 pH 值对明胶的水解有很大的影响，温度升高或 pH 值增大或减小，也能使明胶发生水解的速度加快，直至最后得到氨基酸的水解产物。不同原料制得的明胶，其水解后得到氨基酸的水解产物的比例不一样。

10.5 明胶的制备

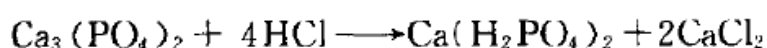
10.5.1 骨明胶的制备^[11~19]

动物的骨、皮、腱等都是明胶的生产原料，下面介绍以动物的骨头为原料制备骨明胶的方法。骨明胶的工艺流程可以描述为

骨料分类→破碎→水力脱脂→浸酸（脱矿）→浸灰→水洗→中和→提胶→过滤→蒸发浓缩→滴胶→冷床干燥→高温烘干→粉碎、初检→拌和→包装成品明胶

明胶是从骨料中的骨胶原提取得到的，动物的骨料经水力脱脂后对骨胶原的破坏极少，基本保持原有骨胶原的理化性质。由于骨料经过长时间的存放或细菌侵蚀，骨料的胶原蛋白发生氧化变性，使明胶的质量变差。所以对骨料进行水力脱脂后，还按其密度和骨料大小进行严格的筛选分类，为以后对各种不同质量规格的脱脂骨料采用不同的工艺处理方法加工，使产品质量得到可靠的保证。

骨料中含有 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaCO_3 等无机矿物质（其含量约占骨料质量的 70%~80%），必须通过浸酸（用 4.5% HCl 浸泡 4~5 天）除去。其反应式为



浸酸采用逆流法进行，骨料浸酸时间越长，则盐酸越浓。为了使骨粒中无机物杂质能得到彻底地消除，并避免骨胶原在浸酸期间发生大量水解，生产中应严格控制浸酸浓度（4.5%）、温度 $[(15 \pm 2)^\circ\text{C}]$ 和时间（4~5 天）；浸酸要求浸酸平稳期（酸浓度达到平稳不变的时间）控制在 40~48 h 则效果最好。这不但保证把骨料中的杂质彻底除去，还为缩短浸灰期，提高产品质量奠定了基础。骨料经浸酸后从酸性状态过渡到浸灰时的碱性状态，必须采用不同的预浸灰工艺，即加入不同浓度的 NaOH 、 H_2SO_4 、 H_2O_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等进行处理，这样既能进一步切断骨胶原中某些交联共价键，又能使骨料从酸性状态马上转入碱性状态，使细菌性降解减少到最小限度（因细菌在中性范围繁殖最快）。

骨料的浸灰处理能彻底打断共价交联键，并且把主链肽键部分切断成较短的主肽链，但保持骨胶原的原有结构，使提胶时能在较低温度下和较短时间内得到较好的明胶。浸灰能使非胶原蛋白（如黏蛋白、弹性蛋白、血球蛋白等）和碳水化合物等有机杂质生成可活性物质随废液除去，并使残存于骨料内的油脂经皂化后转变为不溶性钙皂，使明胶纯化。浸灰期必须控制好浸灰的温度[要求保持 $(15 \pm 2)^\circ\text{C}$]，要经常用压缩空气搅拌，防止厌氧菌生产，并

且要按时换灰，要按照产品的品种质量要求和骨料的规格来控制浸灰期的长短和灰乳浓度，还要定期取样进行试提胶，描绘提胶曲线，以确定骨料在浸灰期间的成熟程度，从而确定大生产中的提胶时间。由于浸灰期一般时间较长（60~90 天），故浸灰时严格把关是制备优质明胶的关键。

经长时间浸灰的骨料，因物理和化学的作用，已吸附了大量的石灰微粒，必须应用物理和化学过程将石灰粒子清除掉。“脱灰”处理是通过振动筛和旋转筛的高速、高压水对骨料的物理冲击作用，把骨料表面被吸附的石灰粒子洗去，然后再经过较长时间的水洗而彻底清除。骨料内部经化学作用而生成的钙盐则需经过酸处理而除去。

在酸处理过程中，可根据不同明胶的品质要求，使用不同的酸（如 CH_3COOH 、 H_3PO_4 、 HCl 等）和采用不同的工艺方法。它直接影响最终产品明胶的理化性能，如冻力、黏度。尤其色泽、透明度及灰分等，是质量控制的重点。在工艺处理过程中，必须严格掌握好 pH 值、温度、时间和搅拌等操作，尤其是注意所使用的水质和抑菌的控制。严格把好退灰终点的 pH 值，酸处理期间“定酸”的 pH 值和退酸终点骨料提胶液的 pH 值，为提胶时制取高质量明胶做好充分的准备。

以上提胶前的工艺过程是整个明胶生产过程中的前工序，前工序是对原料作谨慎而缓慢的化学处理，是以工艺为主的化学过程，它直接影响着明胶质量和产量，是制胶生产中的重要环节，必须通过各工序的质量控制项目进行严格的监督和控制，确保提胶后最终产品——明胶能符合质量要求。

提胶是把经前工序处理的骨胶原转变为明胶的重要过程。骨胶原在水和热的作用下，其氢键断裂、三元螺旋结构解体，并进而发生轻度水解而得到 5%~6% 的稀明胶溶液。

在提胶过程中，如何控制明胶分子量高但分布比较集中（分布范围窄），防止明胶的继续水解是提胶质量的关键。采用外循环加热进行连续动态抽提可以解决这个问题。由于明胶是热敏性物质，

在提胶过程中应严格控制温度、出胶浓度和提胶时间，以确保明胶质量。

明胶生产中提胶以后的工序称为“后工序”，包括稀胶液的第一次过滤（棉饼板框过滤）、离子交换、pH 值调整、第二次过滤（硅藻土过滤）、蒸发浓缩、第三次过滤（纸板过滤）、杀菌闪蒸、化学品添加、冷冻挤胶、长网干燥、中间贮存、混合筛选和包装入库等工序。后工序虽不能提高原有明胶的质量，但能进一步清除明胶中的有害杂质，进一步提高明胶的色泽和透明度。后工序是以设备为主的物理过程，若处理不当则会严重损伤和降低原有的质量（比如造成冻力、黏度等理化指标的下降），因此后工序的处理不容忽视，更应做好工艺上的精细控制，尽量缩短胶液的停留时间，避免明胶的进一步降解而造成黏度、冻力的下降，尤其要控制好胶液的透明度、pH 值、导电率及细菌含量等指标，确保明胶最终产品达到用户的要求。

明胶是一种含有 20 种不同氨基酸的蛋白质高分子化合物，是良好的细菌培养基。当细菌污染明胶时，它既使冻力、黏度等指标严重下降，又使明胶产品不能符合药用、食用工业应用的要求。所以，明胶生产必须具备良好的卫生条件，在明胶生产的整个过程中，必须严格执行食品卫生标准，生产所用的工艺水要经加氯（NaOCl）处理，保持水中游离氯含量为 1~1.5 mg/kg，确保生产用水无菌。此外，生产设备包括各种容器、管道，在每批明胶生产结束前都要进行严格的清洗和消毒处理（即 CIP 系统处理）。具体来说，就在提胶工序到长网之间的所有设备、容器和管道（尤其是杀菌、闪蒸到提胶的设备和管道）都要经工艺水洗干净后，还要用 1% NaOH 热溶液循环清洗，再用 1% H_2O_2 消毒菌，最后用 85 °C 热水或蒸汽清洗，以确保明胶生产中的所有设备和管道无菌，使没有适合细菌滋生的环境，以达到明胶的细菌指标符合国家标准和国际标准。

牛皮明胶可以采用盐碱法或烧碱法制备，猪皮明胶适宜于酸法制备。鱼明胶的制备与上述介绍的方法是相似的，在此不再一一叙述。

明胶产品质量按 GB 6783—94 国家标准分成 A 型与 B 型（A 型为酸法明胶，B 型为碱法明胶，二者等离子点 PI 显著不同）以及骨类与皮类。再将每一类明胶都分为 A、B、C 三级，A 级为国际先进水平，B 级为国际一般水平，C 级为合格产品（企业可再将 A、B、C 三级细分为 A1、A2、A3、B1、B2、B3、C1、C2、C3、C4 等小级，称为“骨 A 型 A1 级食用明胶”，“皮 B 型 A1 级食用明胶”，依此类推）。具体的值请参照 GB6783—94。

10.5.2 氧化明胶的制备^[20]

氧化法是最早被用来使明胶惰化的方法之一，随着氧化明胶研究的不断深入，人们逐渐认识到氧化法对于去除明胶中的某些活性杂质是有效的。Moll^[20]将 31.2 g 明胶在 360 ml 水中溶胀，然后在 40 °C 下溶解，加 3% 的 H_2O_2 溶液 3.13 ml，调节 pH 值至 6，在 40 °C 下搅拌 6 h，再加入亚硫酸盐除去多余的氧化剂。并用极谱法检查氧化剂是否除尽；另一个实验用同样的步骤，只是将 pH 值调至 12 并维持 20 min，再重新调到 6 以避免明胶降解。同样，使用过氧乙酸氧化时，其用量是使其活性氧化数量和过氧化氢活性氧化数量相当，pH 值调到 4.8。

氧化明胶的常用氧化剂按其氧化能力大小可以分为两类：（1）强氧化剂，如过氧乙酸、过氧化氢、过碘酸等；（2）中等强度的氧化剂，如次氯酸钠、四氧化二氮、三氯化金、溴、三氯化铁等。过碘酸、三氯化金（通常要求 $\text{pH} < 3$ ）、三氯化铁等宜在酸性介质中使用；次氯酸钠宜在碱性介质中使用；而过氧化氢既可以在酸性介质中使用，也可以在碱性介质中使用。由于 H_2O_2 不会给反应溶液带来作为不利杂质的产物，所以在大工业生产中可在碱性介质中加入 H_2O_2 来使明胶变惰。

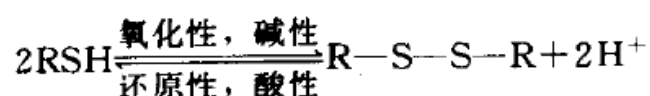
除了用氧化方法外，也可用水洗使明胶变惰，因为水洗可除去明胶中那些易溶于水的低分子量的杂质，洗得越彻底，还原性物质含量就越少，胶变得越惰，灰雾越低，感光性能越好。对无机离子及对明胶吸附力较强的杂质，则可采用离子交换树脂及吸附方法来除去。

当代脣胶中各种杂质含量已大为降低。例如，核酸降解产物一般小于 5×10^{-6} ； $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 含量一般仅 $(3 \times 10^{-6}) \sim (5 \times 10^{-6})$ ；至于 Na_2SO_3 含量，活性胶中可高到 $(200 \times 10^{-6}) \sim (400 \times 10^{-6})$ ，而脣胶中只有 $(10 \times 10^{-6}) \sim (15 \times 10^{-6})$ ；半胱氨酸和亚硝酸盐含量均已低于 $(1 \times 10^{-6}) \sim (3 \times 10^{-6})$ ，甚至更低；金属杂质含量也小于 10×10^{-6} （Cu 的含量仅为 $(1 \times 10^{-6}) \sim (2 \times 10^{-6})$ ），所有这些杂质含量加在一起也不过是 $(30 \times 10^{-6}) \sim (40 \times 10^{-6})$ 。

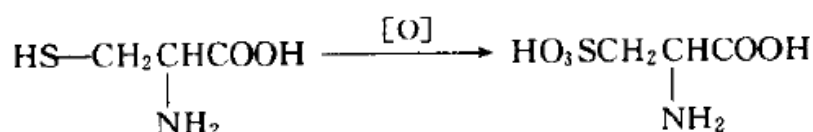
为满足工业生产的需要，我国还成功地研制了氧化明胶新品种——无色胶。无色胶是一种无色、透明度好、透光率高的品种胶，用于滤光片、光楔的制造。其原理是用双氧水和亚硫酸来漂白骨料本身的颜色。具体做法是：在生产过程中，先加双氧水脱色，水洗后再用 H_2SO_3 脱色。其不足之处是用这种“氧化-还原脱色法”生产的无色胶存放时间过久又会出现微黄色，这是因为 H_2SO_3 与有机色素反应后生成了一种不稳定的加成物而使有机色素退色，故日久还会恢复其本来面目。

明胶中还原性较强的化合物将首先被氧化，而低价化合物则将被氧化为高价化合物，如 Na_2SO_3 被氧化为 Na_2SO_4 。明胶中蛋氨酸、酪氨酸、半胱氨酸、胱氨酸易被氧化。其中，半胱氨酸、酪氨酸比蛋氨酸更易被氧化。脯氨酸、组氨酸等氨基酸经 H_2O_2 氧化后含量有所降低。

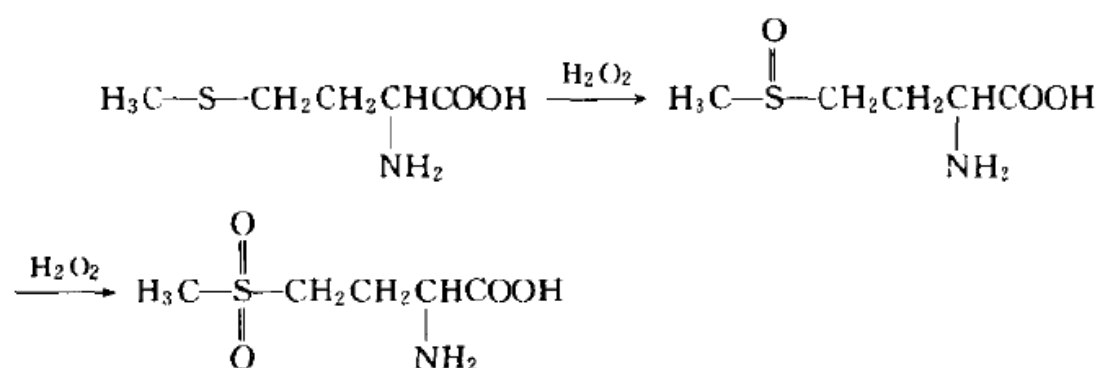
在一定的条件下，半胱氨酸与胱氨酸易相互转化。



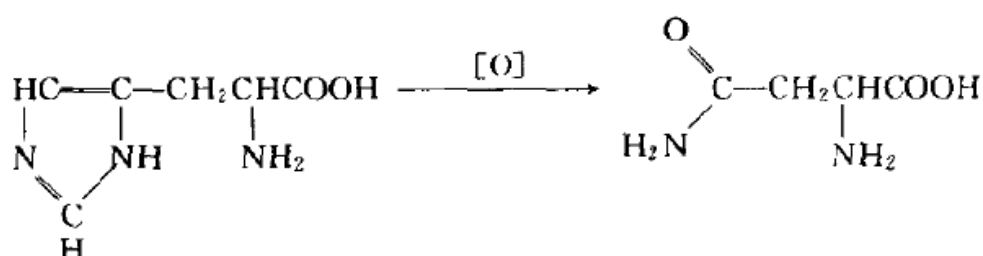
在酸性条件下，半胱氨酸是比较稳定的。如果进一步氧化，半胱氨酸就会转化为磺基丙氨酸。



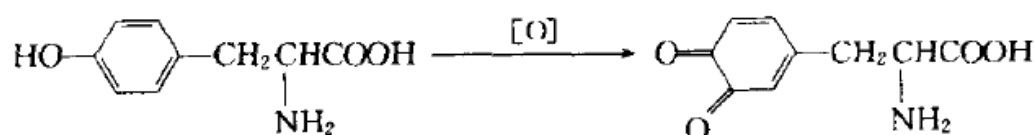
蛋氨酸在 H_2O_2 作用下，先被氧化为蛋氨酸亚砷；如进一步氧化，则最终产物为蛋氨酸砷。



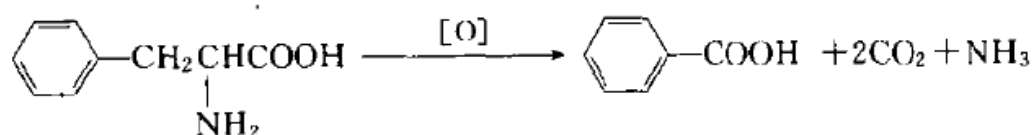
但 KMnO_4 、 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 可以把蛋氨酸直接氧化成为蛋胺酸砒。组氨酸中的咪唑基的碳-碳双键易受攻击，其反应式可能是：



酪氨酸也易被氧化，氧化产物可能具有邻醌的结构式：



在剧烈的氧化条件下，苯丙胺酸也会被氧化，其反应方程如下：



明胶经氧化后，其分子量的分布及物理性能都会产生不同程度的影响。随着氧化程度的加深。高分子量组分明显减少，并且在不同的氧化程度下低分子量组分增加。

随着氧化处理时 H_2O_2 用量的增加，明胶溶液的透光性能增强，但黏度和凝胶熔点都降低，且凝冻速度变慢，比旋光度变小。可能是由于分子量下降的缘故。明胶氧化后凝胶强度有一定的变化。

现将明胶在碱性介质中经 H_2O_2 氧化后性质的变化列于表 10-2。

表 10-2 氧化明胶与未氧化明胶的性质比较

胶样	黏度 /mPa·s	冻力/g	电导率 /mS·cm ⁻¹	Fe/ 10 ⁻⁶	SO ₂ / ×10 ⁻⁶	等电点 (PI)	熔点 /℃	凝冻时 间/s	旋光 度/度
原始胶样	51	255	0.25	6	306	4.78	31.9	741	59.3
氧化明胶	36	256	0.25	6	0	4.86	29.4	1134	48.4

10.5.3 水解明胶的制备^[21~24]

水解明胶是以明胶为原料，在酸、碱、热或酶的作用下，水解可得到的小分子水溶性低肽，它具有明胶所固有的绝大部分优良理化性能，分子量的降低，使其在水中的溶解度增大，更易被人体毛发和皮肤所吸收。水解明胶已广泛地应用于食品、医药、化妆品等方面。酶促水解，具有反应条件温和、节能、无污染、过程便于控制和产品性能稳定等优点，是制备水解明胶较先进的方法。可用于明胶水解的蛋白酶种类很多，其中包括：木瓜蛋白酶、胃蛋白酶、胰蛋白酶和菠萝蛋白酶等。经细菌发酵制得的 AS1·398 中性蛋白酶，是 20 世纪 60 年代我国科学院生物研究所从 260 多株芽孢杆菌中筛选得到的蛋白酶高产菌株，该酶对明胶水解有较好的效果。

(1) 制备方法

将明胶配制成 10%（质量）的水溶液，并调节其 pH 值；在给定的温度下，先将一定量的明胶水溶液加入到反应器中，其后向反应器中加入一定量的游离 AS1·398 中性蛋白酶，反应至给定时间，酶失活后，经过滤和滤液浓缩干燥，即得产物。

① 反应时间对明胶水解反应的影响 在其他条件保持不变，反应体系 pH 值为 7，反应温度为 45℃，酶的用量为 1%（质量），改变反应时间，考察其对明胶水解反应的影响，试验结果表明，水解产物的分子量随着反应时间的增加迅速下降；当反应时间大于 25 min 时，基本不再随反应时间而变化。推测可能是由于反应时间长，水解产物中的某些氨基酸残基逐步占据了 AS1·398 中性蛋白酶的活性部位，产生了竞争抑制作用，致使水解反应无法再继续进行，反应一定时间（25 min）后，产物的分子量趋于稳定。

② 反应温度对明胶水解反应的影响 固定酶用量为 1%（质量），反应时间为 2 h，反应体系的 pH 值为 7.0，改变水解温度，考察其对产物分子量的影响，结果表明，在试验的范围内随着反应温度的增加，产物的 M_n 逐渐下降，温度为 45℃ 时， M_n 最低，再升高温度，产物的 M_n 又会上升。反应温度较低时，反应体系黏度

大，明胶分子与酶分子相互接触较为困难，故反应速度较慢，产物的 M_n 较大；随着反应温度的上升，溶液的黏度下降，分子运动的速度加快，明胶分子中的反应键或基团与酶的活性部位相接触的机会大大增加，导致反应的速度增大、产物的 M_n 下降；但当温度再升高时 ($\geq 45\text{ }^{\circ}\text{C}$)，由于升高温度引起的酶蛋白热变性，降低了酶的有效浓度，反应速度又呈下降趋势，水解产物的 M_n 反又上升。故确定 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为 ASI·398 中性蛋白酶对明胶水解反应的适宜温度。

③ pH 值对明胶水解反应的影响 反应体系的 pH 值对酶的活性有很重要的影响。pH 值的变化将会破坏酶的空间构型，引起酶的活性丧失，直接影响酶活性中心结合基团和底物的解离状态，或者使底物不能与酶结合，或者结合后不能生成产物。使酶具有最大活性的 pH 值通常称之为酶反应的最适 pH 值。酶的最适 pH 值目前还只能通过试验方法测得，它可以随底物的浓度、温度和其他条件的变化而变化。

为考察 ASI·398 中性蛋白酶在明胶水解反应中 pH 值的影响，选定反应温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，酶的用量为 1%（质量），反应时间为 2 h 的条件下，改变反应体系的 pH 值，结果表明，反应体系的 pH 值为 7 左右时，产物的分子量最小，大于或小于此值， M_n 都随 pH 值的升高或降低而增大。表明 ASI·398 中性蛋白酶对明胶水解反应最适宜的 pH 值为 7。

④ 酶的用量对明胶水解反应的影响 酶的用量对明胶水解反应的影响是在反应体系的 pH 值为 7.0，反应温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 2 h 的条件下，改变酶的用量考察其对产物分子量的影响，其结果是水解产物的 M_n 随酶用量的增加逐渐下降，当酶用量超过 2%（质量）时， M_n 几乎不再随酶量的增加而变化。表明只有在酶的用量小于 2%（质量）或说底物浓度足够高的情况下，反应速度才与酶的含量成比例，符合酶促反应的一般规律。

将 ASI·398 中性蛋白酶促明胶水解所得的分子量最小和其分布最窄的产物，与文献报道的用菠萝蛋白酶、木瓜蛋白酶的适宜条件所得的相应产物进行对比，结果见表 10-3。

表 10-3 几种酶促明胶水解所得相应产物的比较

酶 种 类	酶的最适宜 pH 值	产物的分布系数 d	相对分子质量 M_n
菠萝蛋白酶	3.8	1.49	4390
木瓜蛋白酶	4.0	1.42	4590
ASI·398 中性蛋白酶	7.0	1.98	4500

由表 10-3 可见, 使用 ASI·398 中性蛋白酶可以获得窄分布、低分子量、高质量的水解明胶, 与菠萝蛋白酶和木瓜蛋白酶相比, 使用 ASI·398 酶, 反应可在中性条件下进行对简化水解明胶的制备工艺极为有利。

10.6 明胶的改性

(1) 明胶改性的意义及方法

明胶本身有一些性能缺陷, 如脆性过大、吸水性过强、吸湿膨胀系数大、机械强度低、明胶膜的物理机械性能深受环境温度与湿度的影响、在低湿含量下明胶膜会发脆等。这些缺陷对感光材料尤其不利, 往往导致几何尺寸不稳定、极易卷曲、抗划伤能力不强、耐折性能差等, 随着科学技术的进步, 除了对感光材料的要求日益提高, 不仅要求明胶改进原有的缺点外, 而且还要满足一些新的要求, 例如在胶黏剂的制备方面, 降低膜的脆性及其对温度的敏感性, 提高其机械强度等。因此, 明胶的改性便成为引人注目的课题。

明胶的改性依其方法分为三类: 物理改性, 共混改性和化学改性。

物理改性是指在合适的条件下, 通过一定的工艺手段, 即纯物理手段, 改变明胶的分子结构和超分子结构, 使大分子的构象发生变化, 从而达到改性目的。这种方法在理论和实际上都很有吸引力, 但由于实施技术的困难, 没有获得广泛应用。

共混改性是指明胶和一些与其不参加反应的化合物混合, 组成多元体系来改变原有的化学组成和结构来达到改性目的。归纳起来, 作为明胶添加剂的物质主要如下。

① 低分子化合物 已有人对明胶中添加低分子增塑剂进行了系统研究。结果表明, 20 多种低分子化合物(乙二醇、尿素、甘油、三乙醇胺等), 多数能降低明胶的玻璃化温度, 降低明胶的脆性, 提高弹性及抗冲击能力, 但这种增塑与高聚物增塑不同, 因“固体”明胶中含有 10%~15% 的水分, 含水量低于此值, 则明胶膜脆得不宜使用; 已实验过的低分子化合物中无一能对无水明胶膜起增塑作用。

② 高分子化合物 这项工作始于 20 世纪 60 年代, 大量研究工作表明, 这种方法简便有效。共混高分子化合物主要有: 聚乙烯醇及其衍生物、聚乙烯基吡咯烷酮、纤维素及其硫酸酯、多糖(如阿拉伯糖、半乳糖、葡聚糖)、丙烯酸类聚合物、甲基丙烯酸甲酯与丁二烯共聚物、甲基丙烯酸-2-乙酰乙酸乙酯-富马酸二(3-磺酸钠)丙酯-丙烯酸甲酯共聚物、丙烯酸酯胶乳、共聚物水解物铵盐或碱金属盐及与丙烯酰胺衍生物的共聚物; 聚乙二醇、聚氯乙烯、琼脂、聚乙酸乙烯、聚氨酯类、甲壳素胺及其衍生物丁二烯等。

化学改性是利用明胶分子的各种官能团与其他低分子或高分子化合物进行反应, 制备明胶衍生物, 然后用于添加改善明胶层的某些物性。明胶衍生物中, 一类是经过基团改性的衍生物, 称为改性明胶, 例如通过邻苯二甲酸酐改性, 使其等电点下降, 从而得到可用作沉降剂的胶; 通过用异氰酸苯酯改性, 得到等电点上升的胶等。另一类为接枝明胶, 是明胶与合成高聚物或其他天然高聚物的接枝产物。

(2) 明胶的接枝共聚^[25~27]

明胶的接枝共聚就是把各种乙烯基单体接枝到明胶上, 以改善明胶的性能的反应。明胶接枝物一方面保留了母体明胶原有的许多宝贵性能, 如形成凝胶和形成螺旋结构(复性)的能力; 另一方面又从接枝组分中获得新的性质。如柔性的聚丙烯酸丁酯和刚性的聚丙烯腈接在明胶上, 前者脆性大为降低, 后者比明胶更脆。因此, 选择接枝链时应考虑到它们具有合适的玻璃化温度、折射率、颗粒大小及分子量分布等, 以使改性的效果显著。

① 接枝单体 其和明胶接枝的单体属于乙烯基单体，主要有甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸甲酯 (MA)、丙烯酸乙酯 (EA)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸 (2-羟乙基) 酯，羟乙基丙烯酸酯 (AAE)、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈 (AN)、丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸 (MAA)、丙烯酰胺 (AM)、醋酸乙烯酯 (VAc)、乙烯基吡咯烷酮 (VP)、丁二烯 (先用多官能团丙烯酸酯化后接枝)、苯乙烯 (St) (异氰酸酯酯化后接枝，可得功能性产物) 等。

② 引发体系 用于接枝共聚的引发体系有辐射引发接枝体系、过硫酸钾、过氧化氢 (H_2O_2)、偶氮类引发体系、四价铈盐 (Ce^{4+}) 引发体系。下面简单介绍一下这些引发体系的作用和引发机理。

辐射引发接枝体系 乙烯基单体接枝明胶共聚反应属于自由基引发。水溶液下，通氮气除氧后 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行辐射引发接枝 MMA、MAA 或 AAE。反应产物先经丙酮纯化，使接枝物沉淀，未接枝的均聚物或共聚物溶于丙酮中，然后用四氢呋喃处理，通过模拟配方实验，证明接枝明胶能在一定 pH 值下沉降卤化银晶体，完全可代替其他沉淀剂使用。

以 ^{60}Co γ 射线辐照引发明胶-烷基丙烯酸酯-烷基丙烯酸三元接枝共聚物，研究表明：(a) 接枝明胶具有良好的乳化物性、沉降物性和溶解特性，因而可作为卤化银的分散剂和沉降剂；(b) 该接枝物能显著提高胶片的物理机械性能，提高胶片尺寸稳定性；(c) 在显影过程中可使生成的还原银结构变化而产生“增黑”效果，加入该明胶接枝物使乳剂中粘合介质的表面疏松状况变化，导致显影颗粒面积的增大，使银的遮盖力提高。

过硫酸盐 (KSP) 引发体系 过硫酸钾可用来引发 AA、MAA、AM、AN、St、MA、EA、BA、MMA。还有 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - NaHSO_3 引发 MMA； $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 引发 AN； $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - H_2O 体系引发 EA。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $\text{CO}(\text{NH})_2$ (APS-U) 体系引发 EA、MA， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - HOAc - H_2O 体系引发 AN。

过氧化氢 (H_2O_2) 引发体系 H_2O_2 引发 AA 和 MAA, H_2O_2 抗坏血酸引发 BA、EA, 使用较低浓度的 H_2O_2 , 可得到高接枝率。

偶氮类引发体系 偶氮二异丁腈 (AIBN) 可引发 AN 或 MMA、VP, AIBN 最佳浓度为 $6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 并有一最佳温度。

四价铈盐 (Ce^{4+}) 引发体系 用铈盐为引发体系, MA 和明胶接枝时, 接枝率 (PG) 可达 80.22%。少量无机酸对共聚反应有催化作用, 例如, 硝酸对硝酸铈铵, 硫酸对硫酸铈铵, 少量胺类 (甲胺、二甲胺、异丙胺、三乙胺、正丁胺) 可使引发作用更为有效。用 Ce^{4+} 引发得出单体活性顺序: $\text{MA} > \text{MMA} > \text{EA}$ 。铈离子引发体系接枝率高且均聚物少, 可能是由于 Ce^{4+} 和骨架明胶反应, 产生了自由基。

引发活性比较 以明胶/甲基丙烯酸甲酯体系共聚为例, 研究 KSP、AIBN、BPO (过氧化苯甲酰) 引发活性, 发现 KSP 反应活性最高。常见的三种引发剂的引发活性为: $\text{KSP} > \text{AIBN} > \text{BPO}$ 。

③ 反应介质及聚合方法 明胶是水溶性物质, 若所用单体也溶于水, 如丙烯酸、丙烯酰胺, 则接枝反应在水溶液中进行; 若所用单体不溶于水, 如丙烯酸酯类, 反应也大都在水介质中进行。根据单体的亲水/疏水性质, 选择合适的聚合介质、聚合方法、均相还是非均相反应是很重要的。

明胶接枝共聚反应一般是有乳化剂的乳液聚合反应, 不同乳化剂对接枝反应有一定的影响。由于明胶本身具有乳化作用, 故反应体系中不加乳化剂, 接枝反应也可以进行, 例如明胶/丙烯酸甲酯、明胶/丙烯酸乙酯、明胶/丙烯酰胺。以水为介质的体系, 接枝效率高于以异丙醇、乙酸为介质的体系, 其顺序为: 水 $>$ 异丙醇 $>$ 乙酸, 因为后两者的链转移概率高于水。为了反应顺利进行, 反应体系不能与氧接触, 可用 N_2 保护, 也可用 CO_2 。

明胶接枝改性的方法有微乳液聚合、反相乳液聚合。反相乳液聚合对水溶性单体提供了一个可与传统的乳液聚合一样, 具有高聚合速率和高产物分子量的聚合方法, 还能使水溶性单体高效地聚合

成粉状或珠状产品，条件温和，避免了副反应。微乳液聚合使单体液滴分散到直径为 5~100 nm，这种聚合方法为亲油性单体和亲水性单体提供了独特的聚合介质，利用该聚合方法可生产出特殊的聚合物和共聚物；另外还有反相微乳液、无皂乳液聚合。

④ 其他对接枝反应的影响因素 除了不同的引发体系、不同的接枝单体、不同的反应介质影响明胶接枝外，反应时间、温度、单体浓度、明胶浓度、明胶与单体用量比、引发剂浓度、加料顺序等也是影响明胶接枝反应的因素。

a. 反应时间 一般情况下，PG、GE、接枝速率 (R_g) 随反应时间延长而增加， R_g 增加至一定值后恒定，这是因为起初逐渐形成的活性中心，一定时间后不再增加。

b. 引发剂浓度 起初 PG、GE、 R_g 、NGS 随引发剂的增加有所增大。但是，在 H_2O_2 -抗坏血酸引发 EA 的情况下， H_2O_2 浓度更低时却得到更高的 PG。这是由它的链转移机理决定的。而在 APS-U 体系中，PG、GE、Em 均先增加后下降。

c. 明胶浓度 在 H_2O_2 -抗坏血酸引发 EA 的情况下，明胶浓度增加使 R_g 、PG、GE 增大，Anne George 等认为是由于明胶提供了更多的接枝点。而在 APS-U 体系中，明胶浓度增加可使 C_m 、PG 变小，GE 先增大后变小。主链浓度增大使主链自由基之间及初级自由基之间终止反应机率增大，降低了聚合常数 (K_p)，从而使 C_m 、PG、GE 降低，GE 开始时提高可能是由于接枝点增多。

d. 反应温度 由于温度影响自由基的形成、扩散、增长和终止。所以，一般较低湿度易形成高接枝率；而高温易形成均聚物、并使 PG、GE 和 R_g 变小。

e. 单体浓度 由于单体浓度增加使接枝侧链分子量增大，从而使 PG、Gz 和 R_g 上升。

⑤ 接枝物的分离 由于明胶溶于水，丙烯酸酯类溶于有机溶剂，而接枝物大都既不溶于水又不溶于有机溶剂，所以对于这种体系可用水和有机溶剂反复进行萃取，即可除去单体、未反应的明胶和均聚物，达到分离的目的。所选用的有机溶剂应能溶解单体和均

聚物而不溶解接枝物，常用的有甲醇、乙醇、丙酮、氯仿等。

常用分离方法有三种：沉淀法、分级沉淀法和抽提法。一般文献中多采用沉淀法和抽提法结合使用，通常是先沉淀再抽提。还有一种方法是用离心机来分离。例如，明胶接枝甲基丙烯酸甲酯反应完成后，将反应混合物倒入甲醇中，过滤，沉淀物中加入等量的蒸馏水和甲基乙基酮，加热，形成均相溶液体系，倒入试管中，进行高速离心分离，管中分成三层：上层是含有 PMMA 的甲基乙基酮；中间是明胶接枝物层；下层是溶有未接枝明胶的水层。这种方法用来分离效果很好。

而对一些水溶性的单体的接枝体系，分离方面报道的不多，如丙烯酰胺、丙烯酸等，可能是因为单体、均聚物、明胶均溶于水。因此分离方法还需进一步研究。

⑥ 接枝物的表征 介绍表征接枝物之前应当先介绍接枝反应的表征，一般要用接枝率 (percentage of grafting, PG)、接枝效率 (grafting efficiency, GE)、接枝点数目 (number of grafting sites, NGS)、单体转化率 (monomer conversion, C_m)。

接枝率 = (接枝共聚物重 - 反应明胶重) / 接枝明胶重 $\times 100\%$

接枝效率 = (接枝共聚物重 - 反应明胶重) / 反应单体重 $\times 100\%$

接枝点数目 = (接枝聚合物重 / 聚合物分子量) / (所用明胶重 / 明胶分子量) $\times 100\%$

单体转化率 = (接枝聚合物重 + 均聚物重) / 所用单体重 $\times 100\%$

因此， PG 可能超过 100，而 GE 则不可能。另外，接枝速率 (R_g) 通过整个聚合物重和均聚物重来计算。

一个很重要的问题是如何证明聚合物接枝到了明胶上？下面一系列测试方法可以证明。

a. 用具有选择性的溶剂抽提 接枝物最简单的证据是基于接枝物和均聚物不同的溶解性。例如，在明胶/聚丙烯酸乙酯体系中，丙酮就是很好的抽提剂。这种方法在淀粉接枝物的表征上也有应用。

b. 茚三酮分析 由于被隔离的侧链末端基是氨基酸残基，用

茚三酮处理时有特征的绿色出现，所以可以用来证明是否接上。而明胶和均聚物的混合物则不会有蓝色出现。

c. 红外光谱图 (IR) 红外光谱已被证明是一种有力工具，因为它能够提供三方面的应用：提供接枝证据；证实接枝物中均聚物是否被完全除去；表征接枝物的结构。一般在接枝物中有酰氨基特征峰 (1650 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1})，还有丙烯酸酯中的羰基峰 (1730 cm^{-1})。

d. 氨基酸分析方法 酸解或酶解接枝物后测定氨基酸的含量，可以提供更准确的证据，与原始明胶的氨基酸分析结果对比，有明显的变化，还可以提供接枝点的数目和位置，氨基酸反应的活性顺序：甘氨酸 (Gly) > 谷氨酸 (Glu) > 脯氨酸 (Ser) \approx 苏氨酸 (Thr) = 天门冬氨酸 (Asp)。分析过程中应确保没有剩余单体。

另外，也可用差示扫描量热法 (DSC) 和热重分析法 (TGA) 表征热性能；用黏度法和 GPC 测定分子量及其分布；用 X 射线，电子显微镜和核磁共振 (NMR) 观察微观结构等。

10.7 明胶的应用

(1) 用明胶配制封口胶

① 配方一 白明胶 3 份，甘油 2 份，阿拉伯胶 2.5 份，液体石炭酸 1 份，黄蓍树胶 1.5 份，水 10 份。

制备方法 先用白明胶 1 倍量的水将白明胶浸润使软，静置 24~36 h 后，如已全部软溶，再加入阿拉伯树胶及黄蓍树胶、甘油和剩余的水分，然后置水浴上加热使之熔融，并不停地搅拌使其全部熔融以后，再将石炭酸徐徐滴入，同时再搅拌务使其全部混匀，此时并不除火，以使其蒸发少许水分。再用搅棒蘸一滴，滴于玻璃上，如冷却后已确能凝固，即证明火力已够，将火除去，并将其中的胶状物趁热注入棒状的模型中，同时以冷水轮流浇绕使模型上的热为冷水所吸去，至全部冷却后，即可取出，用锡纸包装即成为棒状封口胶。

性能及应用 棒状封口胶是固体胶水，使用时只要将它先蘸

水，再涂于欲加封物的封口上，即可加封。棒状封口胶使用便利，黏着力极强。棒状封口胶一般外包一层锡纸，外面再包以稍硬的纸。

② 配方二 明胶 3.5 份，热水 7 份，甘油 3 份，白陶土 3 份。

制备方法 将 3.5 份明胶捣碎，加 7 份热水，浸泡后，经蒸煮溶化，再加入 3 份甘油、3 份白陶土调和均匀成糊状，即成。

性能及应用 如欲封瓶口，趁热涂在干净的瓶盖周围和瓶口部位、在常温下冷却、凝固。干燥后，该封口剂紧贴在瓶盖和瓶口玻璃上，既不漏气，瓶内液体也不会渗出。

③ 配方三 皮胶 190 g，明胶 120 g，氧化锌 80 g，苯酚 5 g，染料适量，水 1000 ml。

制备方法 将皮胶与明胶粉碎，用水浸泡，使其充分膨胀，然后用水浴法加热，不断搅拌，至胶块全部溶解后，逐渐加入氧化锌细粉和苯酚，不断搅拌，使混合均匀，最后加入染料，混匀即成。

性能及应用 明胶是常用的封口胶之一。使用时将需要密封的瓶口浸入胶液中，然后提取，不断旋转，使胶液分布均匀之后在形成的胶膜上涂上一层甲醛溶液，放置待干即可。

(2) 书簿装订胶

① 配方一 白明胶 3.5 份，水合三氯乙醛 1 份，阿拉伯胶 2.5 份，沸水 10 份。

制备方法 将水合三氯乙醛、明胶和阿拉伯树胶一起放入瓷质容器内，加以混合，注入沸水，静置一日。每隔一定时间就剧烈搅拌一次，此胶在冬季寒冷的天气会变硬，如将贮器放入热水中，就能溶解。

性能及应用 该胶不仅用于粘合纸张或纸盒制品，且适合其他多种用途。

② 配方二 明胶 3.5 份，水合三氯乙醛 1 份，阿拉伯胶 2.5 份，水 10 份，甘油 2 份或者山梨糖醇 2 份。

制备方法 将明胶到入冷水中，10 min 后用小火加热，并不

断搅拌直到完全溶解。然后，将水合三氯乙醛、阿拉伯胶、甘油或山梨糖醇、适量的水加入明胶水溶液中，升温，搅拌使成为均匀透明的液体。

性能及应用 在明胶胶黏剂中，加入甘油或山梨糖醇（或二者并用）等增塑剂后用于装订书本，能保持柔软使书订得持久牢固、又能有效地连接着书的每一页的胶层。由于山梨糖醇的吸湿性不强，因此，在湿度较高的情况下、也能起较好的黏结作用。同时，山梨糖醇胶黏剂还具有较高的拉伸强度。

③ 配方三 骨胶 41.2 份，明矾 0.5 份，乙酸 3.4 份，酒精 10.3 份，水 44.6 份。

制备方法 将骨胶、明矾、乙酸和水混合，在搪瓷锅中于水浴上加热，使胶完全熔化后将其搅拌均匀，冷却后加酒精混匀即成。

④ 配方四 骨胶 5，明矾 0.5，乙酸 3.4，酒精 10.3，氯化钙 1，水 1 份。

制备方法 将氯化钙溶入水中，加明胶，浸至完全软化后，加热使之溶解，混匀即得。

性能及应用 配方三和配方四均可作为书簿装订胶或纸张的胶黏剂。

⑤ 配方五 鱼明胶 2 份，冷水 12 份，威尼斯松节油 1 份，面粉 8 份，沸水 32 份。

制备方法 先取冷水 4 份，将鱼明胶浸于其中大约 4 h 后，将入煮胶锅内，在水浴上加热使之溶解，趁热搅入松节油。另将面粉与其余的 8 份冷水调成糊状，也可加少许明矾，将全部沸水倾入面粉糊中，急速搅拌至面糊完全变热。冷却后，加入上述煮好的鱼明胶溶液，搅拌混匀即成。

性能及应用 作裱糊纸用，粘贴牢固。

⑥ 配方六 牛皮胶 100 份，苯酚 2 份，水 200 份，蓖麻油酸 60 份。

制备方法 配制时，先将牛皮胶在冷水中浸渍 24 h，待充分溶胀后，再将其他组分加入，在 60℃ 下搅拌溶解均匀后即可。如

果要进一步提高耐水性，可适量加入脲醛树脂或三甲基苯酚。如要增加柔韧性，可适量加入甘油或乙二醇等。

性能及应用 用于涂漆纸的制备方面，耐撕裂。

(3) 胶纸带

原料及配比（质量份） 工业明胶 50~60 份，淀粉 20 份，牛皮纸、尼龙丝或玻璃纤维适量。

制备方法 胶纸带是以牛皮纸为基体，在不低于 50℃ 的温度下，用辊筒涂布机涂下含明胶 50%~60% 和淀粉 20% 的胶液，在热风下干燥而成。其中涂上去的胶黏剂一般为纸基质量的 25% 左右。为强化胶纸带，在纸中夹入尼龙丝或玻璃纤维，也有直接采用尼龙丝或玻璃纤维的带子做胶纸带的。

性能及应用 用上法制得的胶纸带强度大，粘贴牢固。

(4) 石蜡纸的制备

原料及配比（质量份） 牛皮胶 100 份，水 150 份，蓖麻油酸-硫酸胺酯（90%）10 份。

制备方法 将上述各组分物混合后在水浴中溶解，再与 100 份二甲苯混匀即可。

性能及应用 用于石蜡纸的制备，表面光滑，不容易打摺。

(5) 食品胶黏剂在一些糖果食品中明胶被用作胶黏剂。黏液的配比是在浓糖浆中溶入 1.5%~9% 的明胶。用于粘合甘草甜食各层的是 4% 的明胶糖浆。用于粘合覆在糕饼上小糖粒的其糖浆中含勃卢姆强度 110 g 1.5% 的明胶。含 9% 明胶的椰子糖浆被用于粘合糕点芯子。

(6) 糖锭的胶黏剂

原料及配比（质量份） 明胶 3.2%，黄蓍胶 2.1%，稠化剂 30%~50%，180g 明胶 1.5%~12.5%。

制备方法 明胶作糖锭的胶黏剂时，用明胶 3.2%、黄蓍胶 2.1%，面粉为甘草甜食食品的主要稠化剂，它占成品食物的 30%~50%，在其中加入勃卢姆强度 160~180 g 明胶 1.5%~12.5%，控制适宜的温度加热、搅拌成均匀的溶液即可。

性能及应用 该胶液可作糖锭的胶黏剂，可防止成层黏结晶的裂开。

(7) 全生物降解型一次性餐具^[28]

原料及配比（质量份） 80~120 目的稻壳粉 100~300 份，明胶水溶液 100 份，淀粉及聚羟基丁酸酯 10 份。

制备方法 使用粉碎机将已经除去铁以及石块后的稻壳粉碎至 80 至 120 目；将上述配料加水搅拌混合，再经辊压、成型、定型、表面处理、紫外线消毒、包装等步骤制成餐具。

性能及应用 该产品是全生物降解材料制成的一次性餐具。其生产工艺及专用设备简单。

(8) 可降解食用粉复合纸餐盒^[29]

原料及配比（质量份） 粮食 60%~95%，植物壳占 5%~40%。

制备方法 将粮食和植物壳混合粉碎，由膨化机膨化，膨化后滚压成片状，再用粉碎机粉碎成颗粒，将膨化颗粒均匀喷洒在喷有粘接剂的纸面上，内外纸粘接中间材料成板材，将板材放在预成型模具上，压制成型后热风烘干除水分，再由热压机热压定型、切边。

性能及应用 本方法制得的一种可降解食用粉复合纸餐盒其特征是：复合纸餐盒由内外层纸涂胶黏剂及中间材料构成，胶黏剂由食用粉、明胶、食用增白剂、食用防腐剂和水混合构成，中间材料由粮食（大米或玉米或小米或山芋或是其混合物）和植物壳（为谷壳或玉米芯或花生壳或是其混合物）混合粉碎，由膨化机膨化压成片状粉碎成颗粒构成，由热压机热压定型成产品，也能先成批制成板材，到时热压成型，且可降解。

(9) 用作家具方面的胶黏剂

原料及配比（质量份） 牛皮胶 70 份，尿素 14 份，多聚甲醛 7 份，液体石蜡 1 份，水 70 份。

制备方法 将除水之外的组分混合均匀，溶解完全，然后再与水混合后即可。

性能及应用 此配方主要用于胶合板等木材的粘接。此配方的

优点是胶层凝固迅速，对木材有较大的粘接强度，胶合水曲柳木材的剪切强度可达 6~10 MPa，用于生产胶合板时，不需要很大压力。

在家具制造中，明胶的应用十分广泛。虽然合成胶黏剂的问世取代了明胶在表面镶饰和装配方面的应用，并特别适合于高速生产，但合成胶黏剂用于胶合板时，往往会龟裂，而用明胶则无此现象；明胶作胶黏剂还可用作细小裂缝和空隙的填料。其凝结干燥后往往比木材本身还要坚固，使胶合板的质量更稳定；使用明胶作胶黏剂能够很快就被粘牢，因而更适用于辅助接头的装配。在明胶胶黏剂中加多聚甲醛作硬化剂，可得到类似脲醛树脂的效果、并增加抗水的能力。

使用明胶作胶黏剂来制造椅子，干燥后胶膜所保留的内聚力使椅子在承受负载仍不变形，并经得起突然的冲击。

在木器家具制造中，胶液的黏度至关重要。黏度低，则胶液要浓些；黏度高，则胶浓度可以稀些。上胶时，胶液的温度应不低于 50℃，温度过低、特别是在胶液已经凝结时上胶将影响其粘合的质量。当对家具木接头同时胶合时，则上胶后在胶液凝聚之前应将其夹紧。胶液中加入尿素、可使粘合变慢。

(10) 纸板盒与纸盒

原料及配比（质量份） 水合三氯乙醛 5 份，白明胶 8 份，阿拉伯胶 2 份，沸水 30 份。

制备方法 组分物料共投于瓷质容器中。静置一天，间断进行剧烈搅拌使其混合均匀即得。倘气温较低时，应在水浴上静置。

性能及应用 在包装作业上，明胶是一种常用的胶黏剂，纸盒生产中纸合板和纸盒板之间的粘合，就是使用明胶溶液。使用明胶作胶黏剂，不需要施加短暂的压力就能靠快速粘合而很快就位，这是使用高速制盒机得以提高制合效率的先决条件。

(11) 用于胶合板及木材

原料及配比（质量份） 牛皮胶 70 份，尿素 14 份，聚甲醛 7 份，液体石蜡 1 份。

制备方法 从上述混合物质中取出 10 份与水 6~8 份制备成胶液。

性能及应用 主要用于胶合板、木材、木器家具、体育用品及乐器等的粘接；胶黏带粘合磨料；制造砂轮、砂纸等。也可供纺织及工艺品方面作防雨浆和雨衣、丝绸、草织品的上光。此外也于复印制版、制造铜版纸、蜡光纸、书籍装订，纸品从纸盒的生产使用。

(12) 制造火柴

明胶作为一种胶黏剂还用在火柴制造中。火柴头的药料混合后达到均匀的药量要求以及火柴杆得以黏着药料，都是明胶的作用。

(13) 软木制品

原料及配比（质量份） 软木 100 份，甘油 20 份，明胶 6~7 份，水约 3 份，甲醛或多聚甲醛适量。

制备方法 将明胶粉碎后置于冷水中，10 min 后加入甘油并加热该溶液，并不断搅拌成均匀透明的液体。

性能及应用 用于板球、垫片等物品的软木料是用明胶作为胶黏剂制成的。其为获得一定的硬度和柔软度，可再加入甲醛或多聚甲醛。加工次序是把涂胶后的颗粒状软木注入模具，视制品所需要的松实程度加以压缩，然后移入烘箱内加热直至细粒硬结。取出后，切成平板或垫片。

(14) 作上胶剂使用 在纺织工业部门把明胶用作丝、绒、棉纱、棉线和其他纤维的上胶剂，纱线上形成一层保护层，既提高了强度，防止了在纺织过程中发生的断线现象，又改善了表观质量。为了使胶液易于渗入纱线内部，一般选用低黏度的低级或中级明胶上胶。

利用上浆的胶料使纬纱保持较高的捻度，织物表面呈现粒状，织后再将胶浆洗去，这样，捻合的地方放松。就形成绉织现象，增加了纺织物的品种。

用含铬矾的明胶液上胶，能使天然印人造纤维织物变硬，成为制帽的材料。

用重铬酸盐处理的明胶，可用于制造衍射光栅。明胶凝胶体可作为制造高尔夫球的材料。0.1%浓度的明胶溶液可作为氯化钠晶体块的胶黏剂。

把木制的漆刷浸入明胶液中，取出干燥后再浸入甲醛溶液中，木质的表面即形成一层坚硬而有光泽的表皮，这层表皮不受油漆中有机溶剂的破坏，便于漆刷的清洗。明胶不和大多数有机溶剂起作用的性质，在明胶滚筒涂橡胶底胶黏剂时也得到了应用。

(15) 丝印中国书画工艺^[30]

原料及配比（质量） 明胶 5 份，硫酸钡 1 份，柠檬酸 1.5 份，重铬酸铵 0.5 份，30%的氨水和蒸馏水适量。

制备方法 往蒸馏水（40~50℃）中倒入粉碎了的明胶后不断搅拌直到完全溶解。再加入硫酸钡、柠檬酸、重铬酸铵，用30%的氨水调节溶液的 pH 值显碱性制成感光胶。染化涂料色浆由 A 邦浆、上法制得的胶黏剂、柔软剂、尿素和水组成。

性能及应用 一种丝印中国书画新工艺，该工艺包括选用底面材料、绘画设计、制版、染料色浆配制、印染、喷绘、裱糊、成品包装组成。具体如下。

① 选用底面材料 选用生萱、熟萱、纸、丝绢绫其中一种。

② 制版分为丝网板的制作、感光 and 显影三步。首先是丝网板的制作，其方法如下：选用粘接法将丝网绷制在网框上，先在清洁平整的网框上面四周外侧均匀地涂上胶黏剂，所用粘接剂可以是聚乙烯醇醛胶、30%的漆片或者清漆，胶黏剂涂好后放置至干燥后将裁好的丝网固定在网框上，再用感光胶、染料涂料色浆来印制书画等工艺品。该工艺可印制人物、山水、花鸟、草虫、形神兼备、维妙维肖、栩栩如生、色彩丰富，是新世纪、新生画派的展现，工艺由选用底面材料、绘画设计、制版、染料色浆配制、印染、喷绘、裱糊、成品包装组成，本方法打破了机印、丝网印、木刻水印等传统方法，采用新工艺、新材料、印染、印刷和喷绘相结合，具有仿真效果好、工艺简单、实用可靠、产品档次高、成本低、劳动强度小、作品大小不受限制的优点，是国内外文化艺术交流的最佳

馈赠礼品，也是宾馆、家庭的现代艺术装饰品及珍贵的收藏品。

(16) 制作香味服装微胶囊^[31] 国外一些服装制造商正在开发一种香味服装，这种服装很奇特，越是热闹场合，香味服装越显其奥妙，当人们在穿脱这种衣服时或人多拥挤处时，如地铁、公交车里、影剧院、舞厅等，衣料上的香味便会弥漫开来，香飘四逸，令人心旷神怡。这种服装上的香味是怎么来的？为什么会保留那么久呢？原来是一种叫做香料微胶囊的东西在起作用。在印花浆中加入香精印制出有香味的印花布。不仅使人在视觉上获得美的享受，而且在嗅觉上得到愉快的满足。香味印花工艺原理是采用液体香精或其他的有机溶液，使其香精能与有色的印花涂料浆进行均匀混溶并借助涂料中胶黏剂的作用固着在织物上。由于香精中含有的有机成分多又易挥发、化学性质极不稳定，如桂花香味型的香精就是由紫罗兰酮、甲基紫罗兰酮等 19 种原料按一定比例配制而成的，香精成分十分复杂，在使用和贮存期间易挥发散失或分解变质。所以，对香精的保存和控制使用就成了研究开发的重点问题。为了保护香精免受外界环境因素的影响，控制或延长其释香期限达到人们对香料的使用目的，最好的办法就是把香精进行微胶囊化。微胶囊技术是一种用成膜材料把固体或液体包覆使形成微小粒子的技术。得到的微小粒子叫微胶囊。一般粒子大小在微米或毫米范围，把包在微胶囊内部的物质称为囊芯，囊芯可以是固体，也可以是液体或气体。微胶囊外部由成膜材料形成的包覆膜称为壁材。壁材通常是由天然的或合成的高分子材料形成，也可能是无机化合物。微胶囊技术的优势在于形成微胶囊时，囊芯材料被包覆而与外界环境隔离，囊芯材料的性质毫无影响地被保存下来，而在适当时机，壁材破坏时又将囊芯物质释放出来，这样给使用上带来许多方便。香精微胶囊一般分为两种类型：一是开孔型香精微胶囊。这种微胶囊的壁壳上有许多微型小孔，当气温升高或穿着时体温作用使微孔被扩大，使香精因受热而加速释放出来。反之，由于温度变低而导致微孔收缩或紧闭，香精释放速度变缓。其制备工艺有两种：一种是在室温下把 10% 浓度的非水溶性香精有机溶液加入到 20% 浓度的淀粉水

溶液中，经过充分搅拌混合，然后喷雾冷冻干燥成片状固体，再用球磨机将其粉碎成 100 目左右的微胶囊颗粒。另一种制备方法是把一定量的液体香精加入到 β 环糊精水溶液中，用络合包埋法把香精分子吸附到 β 环糊精分子的空腔中，然后喷雾干燥，所得的固体颗粒是多个 β 环糊精包覆形成的分子水平的微胶囊集合体。二是封闭型香精微胶囊。壁壳上不含微孔，使囊壁与外界接触摩擦时破裂才释放出香味，这种封闭型香精微胶囊通常采用明胶-阿拉伯树胶体系的复合凝聚法制备。制得的微胶囊如经过固化处理则得到壁膜坚硬的封闭型香精微胶囊，若不经固化处理直接干燥，得到的香精微胶囊不仅是开孔型的，而且可溶于温水，明胶壁膜溶化而放出香精。封闭型香味微胶囊也可用原位聚合法制备，利用尿素-甲醛或蜜胺-甲醛预缩体在香精液滴周围形成封闭性良好的脲醛树脂或蜜胺树脂壁膜。

明胶-阿拉伯树胶复合凝聚法制备香精微胶囊的原理：复合凝聚法是应用高分子物理化学原理制备微胶囊的技术。氨基酸或蛋白质是分子中同时含有可酸式电离和碱式电离基团的两性离子电解质。它们的两种基团电离程度相等，而整个分子以偶极离子（或内盐）形式存在时的溶液 pH 值称为等电点（PI）。当溶液中 pH 值高于等电点时，氨基酸或蛋白质以酸式电离为主，分子带有负电荷，在电场中向正极运动；而在溶液 pH 值低于等电点时，它以碱式电离为主，分子带正电荷，在电场中向负极运动。明胶是一种水溶性蛋白质，是一种典型的两性高分子电解质，在其等电点以上的溶液中，以带负电的粒子形式存在，而在等电点以下溶液中，以带正电的粒子形式存在。阿拉伯树胶是由多种单糖缩聚形成的聚合物，除在特低的 pH 值之下（ $\text{pH} < 3$ 外），在水中的阿拉伯树胶分子总是带有负电荷。当 pH 值在明胶等电点以上时将明胶与阿拉伯树胶水溶液混合均匀，此时明胶与阿拉伯胶粒子均带有负电荷，不会发生相互吸引的凝聚作用。当把混合液 pH 值调节到明胶等电点以下时，明胶离子变成带有正电荷粒子与带有负电荷的阿拉伯树胶粒子相互吸引发生电性中和而凝聚，并对分散在溶液中的香精囊芯

进行包覆形成微胶囊。

通过实验表明，明胶-阿拉伯树胶混合胶体溶液若获得凝聚相，必须做到如下四点。

① 配制胶体混合液时，明胶、阿拉伯树胶的浓度不能过高，一般两种胶体溶液浓度均在3%以下时，得到凝胶产率较高。

② 保持适宜的pH值是保证带正、负电荷的高分子电解质产生凝聚的必要条件。不同方法处理制得的明胶等电点一般在 $\text{pH} = 4 \sim 9$ 之间变化，在使用前应对明胶的来源及等电点有所了解，而pH值在4.0~4.5之间即可保证明胶在溶液中成为带正电荷的粒子，而阿拉伯树胶在这种pH值时仍为带负电荷粒子。

③ 通常明胶溶液的胶凝点在 $0 \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，为使明胶没有单独形成凝胶析出，反应体系温度应保持在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，以保证复合凝聚相的产生。

④ 为了防止无机盐起盐效应作用，使相分离受到影响，要注意反应体系中无机盐含量要低，通常胶体溶液中含盐量都较低，不会影响凝聚相的产生。所以，应重点把握好前三条。

具体制备工艺为：把4%以下浓度（含量）的明胶水溶液和同浓度的阿拉伯树胶水溶液以1:1质量比例混合，并保持溶液温度在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\text{pH} = 7$ ，此时得到一种均匀的单相溶胶。把油性香精囊芯在搅拌条件下加入，囊芯分散所需颗粒大小的水包油分散体系，在保持 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下，搅拌并滴加10%浓度的乙酸溶液直至混合体系的pH值为4.0，此时胶液黏度逐渐增强，变为不透明并发生相分离，形成一个由20%浓度左右的明胶-阿拉伯树胶组成的凝聚相和一个胶体浓度低于0.5%的液体连续相。使原水包油两相体系转变为囊芯油相，凝聚相和溶剂连续相三相体系，冷却至 $0 \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加入10%NaOH至 $\text{pH} = 9 \sim 11$ ，加37%的甲醛，搅拌10 min，然后升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行固化处理，过滤干燥即得到微胶囊产品。由于在固化处理之前的凝胶与溶胶的互相转化其过程是可逆的，因此发生凝聚相分离之后，如果产生的微胶囊粒子大小不令人满意，还可以加碱使pH值再次升高，使凝胶再溶解，通过搅拌使香精油性囊

芯再次分散，直至达到符合要求时，再滴加乙酸的办法使 pH 值降至 4.0 左右，再次引发凝聚相分离，利用反复调节 pH 值办法控制粒子大小是 pH 值调节法的优点。利用明胶-阿拉伯树胶复合凝聚法制备微胶囊具有材料易购、原料无毒、易生物降解、使用简便等优点，只是阿拉伯树胶价格较贵，使微胶囊生产成本高些，使用替代原料成为可能。如北京纺织科研所研制出的印花微胶囊就是采用了纺织印染行业常用的一种印染扩散剂亚甲基双萘磺酸钠，又称扩散剂 NNO，用它与明胶进行复合凝聚制备微胶囊，除它之外还可使用的阴离子高分子电解质比较多，如海藻酸钠、琼脂、羧甲基纤维素钠（CMC）等。用这些原料时，工艺上稍有变化，但基本原理是一致的。

香味印花的加工工艺与通常的印花工艺相似，只是把制备好的香精微胶囊与适宜的胶黏剂浆料相混合时，只要香精微胶囊、胶黏剂印花色浆料与承印织物三方有较好的相容性即可使用。通过丝网印花的方法把印花浆施加于织物表面上，然后烘干即可完成。

目前，香味印花的概念，随着时间的推移已推展为“气息印花”，因为不只是单纯追求产生香味的效果。其中也包含着产生多种大自然的气息。如森林气息、松脂气息、豌豆花的气息等。这些气息的特点是与大自然气息相似的，令人产生身心愉快，回归大自然的感觉。利用微胶囊进行香味印花，也可以进展到对纺织品进行香味整理。可以减少香精挥发损失，使香味更持久，香味整理用的香精微胶囊通常也是采用凝聚相分离的方法制备的，香精微胶囊不仅可以对织物进行加香整理，而且广泛用于缎带、手帕、围巾、领带、窗帘和其他家庭装饰品进行加香整理。制成的织物有较持久的释香能力，有草莓、凤梨等水果香精或有针叶树芳香油气味等不同品种。由于香精微胶囊保存在纤维内部，织物经多次洗涤仍可保持香味。这种微胶囊纤维不仅可做衣物，也可用于填塞床垫、枕头和动物形状的布玩具等。

(17) 玻璃镜移花技术^[32]

玻璃镜移花技术，适用于真空镀铝的各种镜上和不镀银的玻璃

画屏的美术装饰。其特点是色彩鲜艳，层次清晰图案逼真。移贴工艺简便、效率高、成本低，是对真空镀铝镜图案装饰工艺的根本改革。

玻璃镜移花作业条件是室温 $20\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，室内清洁。需备夹层胶锅、毛刷、胶辊、电热水器或温水箱带细孔喷头。玻璃镜移花工艺可分为三道工序：花纸粘贴、揭纸和清洗残存液。

① 花纸粘贴

a. 粘贴使用胶黏剂“照相明胶”（将明胶倒入冷水中，经 10 min 浸泡，用热水浴法加热搅拌溶解，注意温度不要超过 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。这种胶黏剂吸收冷水膨胀，吸收温水溶化。胶黏剂液温保持在 $50\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，力求达到恒温。胶黏剂胶与水比例为 $1:(12\sim 15)$ ，天气潮湿时为 $1:12$ ，干燥时为 $1:15$ ，比例必须严格控制。

b. 花纸粘贴前，应先将玻璃清洗干净、晾干，将花纸平铺于工作台上，用毛刷蘸上胶黏剂均匀地刷于花纸上。花纸刷胶时要轻而快，切忌重而慢，以防花纸吸收水分过多而起皱，影响粘贴。花纸图案部分有憎水性，胶液不易附着，需要反复涂刷。

c. 将刷好胶液的花纸迅速地贴在玻璃规定的位置上，用胶辊从中心往四边着力滚压（胶辊角度约 45° 左右），并将粘在胶辊和玻璃上的胶液用湿布及时擦掉。花纸贴在玻璃上以平整、无折、无气泡为标准，然后将粘贴好花纸的玻璃立放地面或架中，使其自然干燥，时间约 $6\sim 12\text{ h}$ ，总之，必须完全干燥。

② 揭纸

a. 将贴好花纸并完全干燥的玻璃，平放于温水中，或用喷头将温水喷洒在花纸上（水温应保持在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右）， $1\sim 2\text{ min}$ 后，待花纸完全浸透后，将玻璃拿出水面，将纸徐徐揭掉即可。

b. 因花纸上有图案和无图案部位的胶液溶化时间不同，所以揭纸的关键在于严格掌握和控制水的浸泡时间。

c. 花纸揭后，图案部位不可见水，不可摩擦和撞击以防损坏图案。揭纸以顺利、纸面不带任何墨迹，图案部位无气泡，平整为标准。然后将揭掉花纸的玻璃立放于地面或架上，让水自然流掉，

使其自然干燥，时间约 6~12 h，总之，必须完全干燥。

③ 清洗残存液

a. 将揭了纸并完全干燥的玻璃倾斜放在水槽中有坡度的木板上，角度约 15°左右，用 40~50 ℃的温水，通过细孔喷头进行冲洗，要移动喷头，在短时间内（不超过 1 min）把玻璃上图案周围的残存液清洗干净。

b. 清洗残存液的关键在于严格掌握和控制水的温度和清洗时间，清洗时注意图案部位不可摩擦和撞击，清洗残存液至洗净，让水自然流掉，使其自然干燥，时间约 6~12 h，必须完全干燥，方可进行处理和镀铝。

(18) 工艺模塑造型胶

原料及配比（质量） 明胶 3 份，松脂 2.5 份，碳酸钙 1 份，生亚麻仁油 0.5 份，甘油 2 份。

制备方法 将明胶到入冷水中，10 min 后用小火加热（注意温度不要超过 70 ℃），并不断搅拌直到完全溶解。然后加入松脂、碳酸钙、生亚麻仁油和甘油混合均匀，小火慢慢加热并不断搅拌使其成透明的液体，冷却至室温，出料。

性能及应用 由上法制得的胶黏剂具有：粘合力强，粘合于木板表面，不需再用铁钉和螺栓等加固；经蒸汽密闭加热后，挠曲性、可塑性佳，可以塑造成各种形态的装饰品；干固后，坚硬非常，不易破损；着色性佳，可以着成各色，极宜用于装饰工艺品；原料易得，配制简单；手工塑造或模塑成型之后，加工时间充裕，便于精工细作等特点。本胶是制作手工艺模塑装饰品的重要原料。

(19) 陶瓷胶黏剂^[33]

原料与配比（质量分数） Al_2O_3 10% ~ 20%、 MgO 10% ~ 20%、 ZnO 10% ~ 20%、 ZrO_2 10% ~ 20%、 TiO_2 5% ~ 10%、 CaCO_3 0~5%、金属氧化物 1%~10%、抗蚀剂 0~10%、硬化剂 2%~10%等微粉为主要填料，并加入硬化剂、抗蚀剂和金属氧化物等组成 A 组分，B 组分为反应促进剂，包括浓度为 75%磷酸中含有 0~15%的明胶。

制备方法 将 A 组分中各组成按配比在一定的温度条件下混合备用。B 组分浓度为 75% 的磷酸中含有 0~15% 明胶溶液。

性能及应用 陶瓷胶黏剂是一种无机胶黏剂。已知无机胶如硅酸盐类和磷酸盐胶黏剂都不耐 1000℃ 以上高温。本方法制得的陶瓷胶黏剂是以耐高温无机材料为基础，加入各种助剂和金属氧化物，稀土元素组成 A 组分。A、B 双组分配比为 A 组 : B 组 = (3~7) : 1。通过混合烘烤固化，固化后的陶瓷胶黏剂耐 1500℃ 以上高温，适用于金属陶瓷材料密封、粘接、堵漏和修补。

(20) 医用无毒胶黏剂及其制备方法^[34]

原料及配比 (质量) 橡胶或明胶 1~5 份，松香 8~20 份，乙醚 35~150 份。

制备方法 按上述组分及含量备料；将橡胶或明胶破碎成粒度为 4~20 目，然后与松香一起装入清洁的容器，该容器有一小泄压口，将容器内物料加温到 120~130℃，并保持 25~35 min 灭菌，待物料冷却至常温后，经泄压口注入乙醚溶剂，振动或摆动容器，使橡胶或明胶和松香完全溶解于乙醚。

性能及应用 由上法制得的胶黏剂具有粘接强度大，无毒，可用于医疗器械等方面的粘接。

(21) 防治糖尿病、高脂血症和肥胖症的药物的配制方法^[35]

原料及配比 (质量) 甘氨酸铬 0.5~10 份，淀粉 100~400 份，交联羧甲基纤维素钠 0.2~1，硬脂酸镁 5~15 份，明胶适量作胶黏剂。

制备方法 将甘氨酸铬、淀粉、交联羧甲基纤维素钠、硬脂酸镁混合后再加入明胶适量作胶黏剂。采用通用制药工艺将其制成片剂、颗粒或胶囊。

性能及应用 该药物是防治糖尿病、高脂血症和肥胖症的药物，配制工艺简单，产品防病治病的效果好。

(22) 一种适于医疗用途的压力敏感型黏结剂^[36]

原料及配比 (质量分数) 明胶 15%~60%，果胶和马铃薯淀粉 10%~60%，增黏剂树脂 0~50%，黏结强化剂 0~15%，增塑

剂 0~10%，颜料 0~5%。

制备方法 将 15%~60% 的明胶倒入冷水中，10 min 后用小火加热（注意温度不要超过 70℃），并不断搅拌直到完全溶解。然后再加入 10%~60% 果胶和马铃薯淀粉，0~50% 增黏剂树脂，0~15% 黏结强化剂，0~10% 增塑剂，0~5% 颜料搅拌、混合均匀即可。

性能及应用 该胶黏剂为一种适于医疗用途的压敏型胶黏剂，有良好的对生物液体的抗性以及对皮肤的附着能力和黏结性等性能。

（23）制作药物的胶囊剂

胶囊剂是将药物装入空硬胶囊或软胶囊中制成的制剂。药物细粉或颗粒、油液制成胶囊后，可掩盖药物异味，提高药物稳定性。还可以对颗粒进行不同程度的包衣后，按比例装入胶囊，定时定位释药。制备胶囊的主要原料是明胶，水溶性好，制备胶囊剂不需要加胶黏剂和压力，所以，吸收较片剂和丸剂高，又比散制服用方便。按囊材制备工艺，又可分为：硬胶囊剂、软胶囊剂和肠溶胶囊剂。硬胶囊剂一般填充固体和半固体，如穿心莲胶囊、五仁醇胶囊。软胶囊剂系将油性或非水溶性液体药物，密封于球形或椭圆形的软质囊材中，又称为胶丸剂，如牡荆油胶丸。肠溶胶囊剂系指硬胶囊或软胶囊经适宜的高分子材料或适宜的工艺处理后，不溶于胃酸，而在肠液中崩解发挥药效，从而避免了药物被胃酸破坏或对胃产生刺激性。

（24）一种改性葡萄糖衍生物胶黏剂及其制法^[37]

原料及配比（质量份） 改性葡萄糖衍生物 10 份，磺酸盐和硫酸盐表面活性剂 1 份，干酪素 1 份，明胶 2.5 份，聚丙烯酸酯 1.5 份，聚乙酸乙烯酯和聚苯乙烯-丁二烯乳液各 1 份，水 20 份。

制备方法 以改性葡萄糖衍生物为原料，磺酸盐和硫酸盐表面活性剂为分散润湿剂，干酪素、明胶、聚丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯和聚苯乙烯-丁二烯乳液为溶液助剂，在低于淀粉糊化温度下加热制得。

性能及应用 本方法制得的胶黏剂粘接强度高，工艺、设备简单，可采用涂敷、浸渍、喷涂方法施胶。

(25) 聚酯预涂感光版及其制造方法^[38]

原料及配比（质量份） 明胶 2~10 份，胶黏剂 5~20 份，金属氧化物或金属盐 20~60 份，分散剂 0.1~2 份。

制备方法 以聚酯片基为版基，涂上以聚醋酸乙烯乳液等高分子胶黏剂所组成的粘接层，再涂上明胶亲水高分子、聚醋酸乙烯等的胶黏剂、氧化钛等的金属氧化物和碳酸钙等的金属盐类，以吐温等作为分散剂所组成的亲水层后涂上一定比例的感光剂 1,2,5-重氮萘醌磺酸酯与间甲酚酚醛树脂所组成的阳图型感光树脂或由感光剂对-重氮二苯胺多聚甲醛缩合树脂所组成的阴图型感光树脂层。

性能及应用 用于胶印印刷的聚酯预涂感光版（PS 版）由作为版基的聚酯片基、粘接层、亲水层和感光树脂层（阳图型感光树脂）所组成，此版材能全部取代金属铝，而且制备方法简便，既无环境污染又成本低廉，有极大的推广价值。

(26) 用于彩色印像底层涂布的胶黏剂^[39]

原料及配比（质量份） 照相明胶 5~20 份，碘化钾 0.5~1.5 份，溴化钾 20~50 份，硫酸钠 0.1~1 份，甲醇 1~10 ml，表面活性剂 0.1~5 ml，1-羟基-3,5 二氯聚氰液 1~5 ml。

制备方法 将上述各组分按配比要求混合均匀制成胶黏剂，将胶黏剂涂布在印制基材上再涂感光层，能使感光层牢固的附着在黏结层（底层）上。

性能与应用 用于陶瓷印像底层涂布的胶黏剂涂布在印制基材上再涂感光层，能使感光层牢固的附着在黏结层（底层）上永久不脱落，不起泡。

(27) 一种新型煤的制造方法^[40]

原料及配比（质量份） 明胶 3.5 份，生石灰 1 份，膨润土 5 份，乙酸适量，亚硫酸盐 1 份。

制备方法 将生石灰、膨润土和明胶乙酸溶液配制成的液体胶黏剂（工业明胶溶于醋酸再加水稀释后作液体胶黏剂）和亚硫酸盐

溶液（造纸工业的亚硫酸盐蒸煮废液加水稀释后的溶液）加入原煤中，粉碎搅拌后置放 2h 以上再制成型煤。

性能及应用 本方法制得的型煤节能、少污染、换煤操作方便，不增加用户的负担，有良好的环境效益、社会效益和经济效益。

(28) 一种用于生产工业窑炉炉衬的锆英球形核合成材料^[41]

原料及配比（质量份） 200 目以上的锆英石 23~41 份、100 目以上的蓝晶石 20~29 份、80 目以上的白砂石 15~20 份和 300 目以上的石英砂粉 15~29 份，其中锆英石可换用方镁石或镁铝尖晶石或钢王质或莫莱石结晶质矿源，使用时其生熟料比例可为 1：(0.6~1)，蓝晶石可以换用硅线石或红柱石，白砂石可以换用白云石；添加物有叶蜡石 8~12 份、氟硅酸钠 4~6 份、氯化钠 0.4~0.6 份、明胶 0.4~0.6 份、甘油 0.4~0.6 份、硫酸氢钾 0.04~0.06 份。发泡剂由松香、胶骨和水组成。

制备方法 用于生产工业窑炉炉衬的锆英球形核合成材料是按上述比例将耐高温矿物、高温胶黏剂及其添加物和发泡剂混合均匀成型而制成。

性能及应用 用于生产工业窑炉炉衬的锆英球形核合成材料是按一定比例将耐高温矿物、高温胶黏剂及其添加物和发泡剂混合均匀成型而制成的。使用上述材料制造炉衬寿命长，热效率高，炉温均匀，热修和冷修工期短。

(29) 一种新型怀炉煤球及其制作方法^[42]

原料及配比（质量份） 煤粉<25%，糠醛渣<30%，有机残渣炭化粉末<80%，助燃剂及氧化剂——硝酸钾、硝酸钠<35%，胶黏剂淀粉浆糊、明胶胶水等适量。

制备方法 其制作方法是将上述的燃烧物质分别粉碎成 60 目以上粉末，混合在一起，按比例加入助燃剂、氧化剂，继续搅拌，混合均匀，加入适量胶黏剂制成煤球。具有强度好，不易破碎，易点燃，可用火柴点燃，燃烧时间长 5~7 h，温度高 100~140℃ 等特点。

(30) 在砂布、砂纸的制造上的应用

原料及配比（质量份） 用于砂布、砂纸的制造上，粘合砂与布或纸的是低级和中级的工业明胶配成的胶黏剂，其中明胶浓度（含量）为 25%~40%。明胶浓度为 10%~15% 稀胶溶液用于固定砂粒。

制备方法 生产砂纸和砂布，先要对所用的纸或布用明胶或淀粉与明胶的混合物进行上胶处理以增加其厚度和强度，接着再涂一层胶并撒上砂粒，在接近烘干后再涂上一层稀胶液使砂粒固定下来，然后慢慢烘干即为成品。所用胶液的浓度一般为 25%~40%，涂胶时的温度以 60℃ 为宜，亦可加入填充剂和补充剂。对纸或布的上胶处理以及撒上砂粒后所涂的稀胶，其浓度一般为 10%~15%。生产抛光轮、可按上述方法粘上砂粒数层，但最后一层的外面无需再涂上稀胶液。抛光轮应在 35℃ 和相对湿度 40% 的条件下烘干 4~8 h，否则将缩短它的工作寿命。在砂布、砂纸的制造上，粘合砂与布或纸的是低级和中级的工业明胶。这类产品包括各种不同类型、形状、尺寸的砂布、砂纸和各种抛光砂轮、抛光毛毡、砂布带、砂盘、磨光砂轮等。

性能及应用 在多种胶黏剂中选用明胶是由于明胶具有很大强度、柔软性和凝胶等特性。在金属和树木加工等方面需要各种特定的砂制品，取决于砂的种类和明胶的等级。对于那些采用金刚砂或氧化铝颗粒的重型作业，必须用高黏度的工业明胶，而对于用金刚砂、石榴石或燧石颗粒的轻抛光作业者则可用黏度低一些的工业明胶。

（31）一种用于橡胶充气轮胎的补胎胶黏剂^[42]

原料及配比（质量） 虫胶 0.95~1.1 份，黄耆树胶 0.45~0.55 份，明胶 0.08~0.12 份，礞砂 0.08~0.12 份，白垩 0.08~0.12 份，轻质碳酸钙 0.8~1.2 份，石灰 0.08~0.12 份，苛性钠 0.08~0.12 份，蜂蜡 0.08~0.12 份，长石 0.08~0.12 份，滑石 0.08~0.12 份，普鲁士粉末 0.08~0.12 份，松香 0.08~0.12 份，三氧化二钴 0.08~0.12 份，铅青 0.08~0.12 份，二氧化锰 0.08~0.12 份，群青 0.08~0.12 份，橡胶粒 0.65~0.75 份，铁粉 0.08~0.12 份，水 93~97 份。

制备方法 将上述各原料按一定质量配比经水溶加压加热、搅拌等工序制成。

性能及应用 本胶黏剂用于橡胶充气轮胎的补胎，该胶可用于 100℃至-15℃条件下汽车、摩托车、自行车等的内胎快速粘补。该胶制作工艺简单，使用方便，对环境无污染、无毒、无腐蚀、不易燃，产品价格低廉，易为人们接受，是一种黏合度高，便于长期保存的轮胎自动补胎液。

(32) 多孔非金属材料表面真空镀膜的方法^[43]

原料及配比（质量份） 骨胶 6 份，水 100 份或聚乙烯醇或聚乙酸乙烯乳液适量。

制备方法 将明胶倒入冷水中，10 min 后用小火加热（注意温度不要超过 70℃），并不断搅拌直到完全溶解。多孔非金属材料表面真空镀膜的方法是把表面清洗过的多孔非金属材料进行底涂，底涂原料为骨胶溶液的水基胶黏剂，也可用聚乙烯醇或聚乙酸乙烯乳液，然后晾干，最后在真空条件下进行表面磁控溅射真空镀膜或蒸发式真空镀膜。

性能及应用 该多孔非金属材料表面真空镀膜采用水基胶黏剂，在保持产品镀膜质量的条件下，降低了底涂成本约 80%~90%。由于其封闭性好，价格低廉，因而又特别适用于装饰用的石膏、无釉陶瓷、木材、三夹板等表面的真空镀膜。

(33) 用作铸造的砂轮和砂芯的胶黏剂^[44]

原料及配比（质量份） 石英砂 100 份，明胶 1.4 份，水 8 份。

制备方法 先将明胶倒入冷水中，10 min 后用小火加热，并不断搅拌直到完全溶解制成液态或凝胶态，pH 值为 7 的胶黏剂。然后将石英砂加入明胶的水溶液中搅拌均匀。将混有胶黏剂的石英砂装入“8”字模具中，放在锤击式制样机上锤击 3 次，取出型（芯）砂，置烘箱中加热固化即成为铸造用的砂轮或砂芯。

性能及应用 在石英砂与胶黏剂材料配比一定的情况下，烘干温度和烘干时间的变化对型芯强度有很大影响，烘干温度太低，试样内部未能烘干，拉伸强度值不高，当烘干温度大于 220℃时造成

试样过烧，使试样表层砂粒表面的胶黏剂薄膜遭到破坏，砂芯的拉伸强度值下降。故生产中应控制烘干温度，以免造成过烧。根据明胶的示差扫描量热分析，明胶在加热时， $60.8\sim 75.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一个吸热变化，在 $63.86\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为吸热最高峰，此时发生了明胶的玻璃化转变。在 $135\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间为另一个吸热变化阶段，在 $167.67\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为吸热峰值，峰尖高为 64.056 mW ，这一阶段主要为失水过程，动物胶固化。因此，明胶型砂芯达到最佳性能的烘干温度为： $160\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。烘干时间对其质量也有影响。烘干时间太短，试样没有完全烘干，造成试样的拉伸强度值不高。烘干时间过长，造成试样过烧，胶黏剂薄膜遭到破坏，同样也造成砂芯的拉伸强度值下降。最佳烘干时间为 $25\sim 35\text{ min}$ 。

(34) 接枝明胶的应用

由于接枝明胶物具有很多特点和优点，因而应用广泛，尤其是在感光乳剂方面，可作为分散剂、沉淀剂，用来改善沉淀性、提高溶解性、提高抗静电性并对感光性能无副作用（乙烯基单体含有一 SO_3Na 基团）、降低对压力和温度的敏感。接枝明胶可以改善明胶层的性能，提高耐热性和冲击强度，降低对环境温度、湿度的敏感性，改善弹性和韧性以及等电点等。

明胶经聚乙烯基吡咯烷酮改性后，可制成固体胶黏剂，也有医学上的用途；明胶与乙烯基单体接枝共聚，再加入聚乙烯醇马来酸酯，可以生产出粘接力极强的高效胶黏剂，用于建材工业。明胶-聚苯乙烯接枝共聚物和聚酰胺的混合液，应用于棉丝、棉丝-聚酯混纺体系的速效洗涤整理，能获得双向伸缩稳定和手感柔软的良好效果。明胶经改性后，可以获得各种有用的材料。磷酸酰化的明胶与丙烯酸、甲基丙烯酸酯的接枝物，被用来作为皮革的填充剂，明胶与丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯或丙烯腈的接枝共聚物有良好的尺寸稳定性，被用作皮革的修饰剂，明胶与 MMA 和 AN 的接枝物可用来进行人造革的修饰，明胶与苯乙烯的接枝共聚物用作席垫制品涂料的基料等。

另外，明胶接枝物还是一种有用的生物降解高分子，已有降解

性能研究的报道，能用作药物释放剂基体、杀虫剂、杀菌剂、农用药的载体，以及无毒医用材料（如制造微胶囊），在农业、生态方面可发挥重要作用。

（35）水解明胶应用^[45]

水解明胶具有蛋白质性质，易于被皮肤吸收，可营养皮肤和光泽头发，因而被广泛地应用于润肤品、浴液、洗发液、头发定型剂以及营养液中。“大宝”化妆品及“娃哈哈”口服液中均使用了这种水解明胶，应用范围还在进一步扩大。

（36）制作微胶囊胶黏剂

微胶囊使活化溶剂或反应性催化剂与胶黏剂基料隔离。不论是固体还是液体，都可用很小的“细微”胶囊包装。当需要粘接时，通过热或压力使微胶囊破裂释放出包裹的溶剂，立刻产生有粘接性的胶黏剂。除了溶剂之外，少量的增塑剂和增黏剂也可包封在微胶囊里。胶囊是由明胶制成的，能溶于水，但不与溶剂反应。热活化胶黏剂是微胶囊化的另一种形式，将发泡剂与溶剂一起混入微胶囊中，当加热时发泡剂蒸发使微胶囊破裂，释放出既可是全部的胶黏剂，也可是胶黏剂产生黏性的溶剂。包封的第三种形式是双组分胶黏剂，例如环氧或聚氨酯，环氧树脂和聚氨酯与催化剂都贮存在同一包装物中，通过加压或其他方法使催化剂放出，令其胶黏剂固化。

（37）制作聚氨酯标本鱼

鱼类标本，通常是将剥制、晒干后的鱼，浸渍于乙醇等液体中制成；或以除去内脏呈半干状态的鱼，浸没于合成树脂液中，凝固后封入树脂层中而制得。采用这些方法制造标本，不仅使鱼失去生存时的色光，而且从鱼体发出的细气泡存在于树脂液中，致使固化后的树脂层发生“白浊”，成为不透明状态，从而失去作为“标本鱼”的价值。用明胶胶黏剂经过特殊处理的鱼类封存于聚氨酯树脂层中保有鱼类原有色光，呈现为生存状态的聚氨酯标本鱼。

特点如下。

① 制品树脂层晶莹如水，鱼类色光如初，生气盎然，两相衬

托，恰似鱼游水中。

② 将鱼体内脏除去之后，以树脂充填，鱼腹鼓而不瘪，整个鱼体保持着生存时的状态。

③ 鱼体采取砂糖等处理，可使鱼体保持生存时的色光。

④ 涂布于鱼体表面的是容易和水反应的明胶胶黏剂，能够渗透于鱼体的表层，既能保持鱼体原有的色光，又可同鱼体密切粘合，固定一起。

⑤ 明胶胶黏剂的上面，涂布的是聚氨酯胶黏剂，两层胶黏剂之间黏合力极强。

⑥ 由于明胶胶黏剂和鱼体之间，明胶胶黏剂与聚氨酯胶黏剂之间的黏合力极强，故来自鱼体的水分或气泡，或呈剥离状态的表层片状体，如鱼鳞等，均能保持原状，不游离。

⑦ 由于胶黏剂的黏性，可使鱼体保持原态固定，不僵直。

⑧ 涂布的两层胶黏剂和充填的树脂液，都是无色透明体，故制得的标本鱼，晶莹高雅。

用途 作为美术工艺品、纪念品，可供宾馆、家庭等观赏、装饰、陈设；作为标本，可供博物馆、文化馆等收藏展览，以及供科研、教学等使用。

(38) 水溶性皮肤防护液

以明胶为基料，与甘油、乙醇等配制而成水溶性皮肤防护液，是可于裸露皮肤表面形成水溶性保护膜的水溶性皮肤防护液。本品涂布于手上，干后成膜，即成为“通液体手套”或“无形手套”用毕水洗即可除去。

特点如下。

① 原料价廉易得，设备简单，配制容易，使用方便。

② 涂布于裸露皮肤，干燥后即形成保护膜，既可发挥防护作用，又便于从事各种劳动。

③ 用途广，在不与水接触的条件下，在许多场合，许多领域都可以使用。

④ 劳动完毕，用温水冲洗，即可将保护膜连同附着于膜上的

污垢全部除去。

用途 涂布裸露皮肤地，形成薄膜后，适用于在不与水、甘油、乙醇接触条件下从事各种劳动时，保护皮肤不受外来有毒气体、粉尘和各种化学物品的污染、刺激、腐蚀等，并供从事精密仪器、光学仪器等制造、维修人员及制作印刷电路板工人等使用，以避免因戴手套操作不便，或赤手作业给仪器仪表带来汗迹或指纹等缺点。

(39) 鱼鳔胶黏剂的制备及应用^[46~48]

鱼鳔是取自大黄鱼、小黄鱼、鲟鱼、鳊鱼等的鳔，除去血管及黏膜，洗净、压扁、晒干而得鱼鳔。和骨胶、皮明胶等一样，鱼鳔主要成分也是骨胶原蛋白，不同的鱼鳔均存在不同含量的 17 种氨基酸。含量较高的 6 种氨基酸依次为甘氨酸、脯氨酸、谷氨酸、精氨酸、丙氨酸和天门冬氨酸。条形鱼鳔甘氨酸含量最高为 23.83%，片形鱼鳔为 19.16%，透明鱼鳔为 18.22%；透明鱼鳔精氨酸含量居最高为 11.49%，片形鱼鳔居中为 10.11%，条形鱼鳔稍低为 9.03%，片形鱼鳔的丙氨酸和天门冬氨酸含量比透明鱼鳔和条形鱼鳔要高一些。鱼鳔中各种氨基酸含量不同与所取鱼种和鱼的部位有关。

制备方法 为防止胶液变质，制胶用水均为煮沸过的蒸馏水。制胶装置为套筒式水浴加热不锈钢制胶桶，制胶工艺如下，先将鱼鳔剪切成细条或捣成碎薄片，称取适量切制后的鱼鳔，置于已称量过的不锈钢内桶中，用适量温水（40~50℃）清洗后再浸没，加盖，放置过夜。向制胶桶的外桶内注入温水，通过加热控制器调节外桶水温和内桶液温，在外桶水近沸或微沸下溶胶，搅拌直至胶液中鱼鳔碎片几乎全溶呈散蛋花状为止。胶液用不锈钢网过滤，滤出悬浮不溶物和杂质，即得胶液。胶液长时间不用时，宜于室温下风干或 40℃烘箱内烘干制成固胶，以便于贮存。使用前可将固体胶溶于水，经水浴加热制成所需浓度的胶液。

性能及应用 鱼鳔胶黏剂的黏度随着温度的升高而降低，降低的趋势随着固体含量的降低而变缓。胶液的黏度随着固体含量的增

加而急骤增加，并随着温度的升高而降低。在相同温度、相同固体含量时，黏度以片形鱼鳔胶液为高，透明鱼鳔胶液居中，条形鱼鳔胶液最低。鱼鳔胶黏剂主要用于木制构件方面的粘接，对金属、橡胶、玻璃、皮革以及纸张也有良好的粘接性能。胶液的固体含量对基材的粘接强度有一定的影响，固体含量高，胶接构件的平均剪切强度明显升高。胶层厚度增加，剪切强度增加，随着胶层厚度继续增加，剪切强度下降。这是因为胶层内部缺陷呈指数关系增加，引起胶层内聚强度下降。胶层越厚，胶在固化时产生的收缩应力也越大，从而引起粘接强度的损失。胶层也不能太薄，否则造成缺胶致使粘接强度下降。

鱼鳔胶可以作为防水胶的原料，其配方为：酒精（95%）100份，松节油 30 份，圣达拉克树脂 30 份，鱼鳔胶 10 份，松香树脂 30 份。

将圣达拉克树脂、松香树脂放入酒精中溶解，然后，再加入白松节油，制成液体状态。把鱼鳔胶加热，待开始沸腾时，慢慢加入上面制成的液体，边加边搅拌，至薄膜状为止。趁热用滤布过滤即得。

该胶使用时必须加热，涂用后，不溶于冷水，且能长时间抵抗热水。

参 考 文 献

- 1 明胶生产工艺及设备. 北京: 中国轻工业出版社出版, 1998, 8
- 2 徐润, 梁庆华编著. 明胶的生产及应用技术. 北京: 中国轻工业出版社出版, 1997
- 3 王式箴. 明胶——全球的供应和需求. 中国食品添加剂, 1996, 2
- 4 王师俊. 明胶拾零. 明胶科学与技术, 2001, 21 (2): 100~101
- 5 付晓敏, 陈丽娟, 彭必先. 明胶分子量分布测定和表征的研究进展. 明胶科学与技术, 1994, 14 (3): 113~118
- 6 郭广和, 张良训. 明胶透明度的探讨. 明胶科学与技术, 2001, 21 (1): 43~44
- 7 张建平, 赵井泉, 刘宜亚. 明胶脱色以提高透明度的方法. 明胶科学与技术, 1997, 17 (2): 74~75
- 8 严金龙, 孙汝东, 柏云杉等. 明胶的粘度行为和谐学特征. 皮革化工, 1999, 16 (6): 1~4

- 9 曾爱国. 明胶溶液粘度的测定. 明胶科学与技术, 2000, 20 (3): 156~157
- 10 巩方玲, 黄明智. 明胶表面活性的研究. 明胶科学与技术, 2000, 20 (3): 123~129
- 11 陈其康. 骨明胶生产工艺. 明胶科学与技术, 2000, 20 (4): 180~187
- 12 刘新华. 骨明胶的生产技术. 适用技术市场, 1995, 16~17
- 13 邓文. 明胶生产工艺的要点. 明胶科学与技术, 1998, 18 (3): 138~140
- 14 曾爱国. 我国明胶的工艺走向. 明胶科学与技术, 1999, 19 (4): 189~190, 188
- 15 杨穆, 黄明智. 丁二酰化明胶的合成研究. 化工科技, 2002, 10 (3): 17~19
- 16 徐秀兰, 蒋企洲, 董纯定. 牛骨基质明胶的研制. 中国生化药物杂志, 1996, 17 (5): 211
- 17 王师俊. 骨明胶的连续化生产 (一). 明胶科学与技术, 1997, 17 (3): 133~137
- 18 王师俊. 骨明胶的连续化生产 (二). 明胶科学与技术, 1997, 17 (4): 182~185
- 19 王师俊. 骨明胶的连续化生产 (四). 明胶科学与技术, 1999, 19 (1): 31~35
- 20 李河冰, 闫天堂. 氧化明胶的研究进展. 明胶科学与技术, 1993, 13 (3): 113~126
- 21 刘俊来, 黄明智, 缪进康. 明胶的接枝共聚反应及其产物的应用. 明胶科学与技术, 1996, 16 (1): 1~17
- 22 曾爱国. 水溶性明胶. 明胶科学与技术, 2000, 20 (4): 179, 187
- 23 黄雅钦, 夏冬敏, 黄明智. 用酶组合技术制备水解明胶的研究. 明胶科学与技术, 2000, 20 (4): 172~178
- 24 黄雅钦, 冷延国, 黄明智. AS1. 398 中性蛋白酶制备水解明胶 (I) ——反应规律的研究. 化学工业与工程, 2001, 4, 18 (2): 71~74
- 25 黄雅钦, 冷延国, 黄明智. AS1. 398 中性蛋白酶制备水解明胶 (II) ——酶的固化研究. 化学工业与工程, 2001, 4, 18 (2): 75~79
- 26 陈宝康. 明胶接枝改性及应用. 明胶科学与技术, 1989, 6~9
- 27 黄明智, 缪进康, 邓建平. 明胶/丙烯腈接枝共聚反应及其产物的研究. 明胶科学与技术, 1993, 13 (3): 127~134
- 28 中国专利 CN 256905
- 29 中国专利 CN 1313189
- 30 中国专利 CN 1359806
- 31 李忠 明胶的生产技术与应用 应用技术 1998 年 11~12
- 32 中国专利 CN 1253156
- 33 中国专利 CN 1377710
- 34 中国专利 CN 1342456
- 35 中国专利 CN 00805043
- 36 中国专利 CN 1049677

- 37 中国专利 CN 1135049
- 38 中国专利 CN 1071761
- 39 中国专利 CN 1114346
- 40 中国专利 CN 1085530
- 41 中国专利 CN 1095743
- 42 中国专利 CN 1032681
- 43 董春玲, 冷延国, 缪进康, 黄明智. 明胶——壳聚糖微胶囊化过程的研究. 明胶科学与技术, 1999, 19 (2): 64~73
- 44 石品玉, 何镇明, 孙国恩等. 铸造用动物胶与石英砂粘接机理研究. 粘接, 1999, 12~14
- 45 中国专利 CN 1095095
- 46 庞坤玮. 鱼鳔及其鱼鳔粘合剂 (一) 鱼鳔的基本组成与性能. 中国粘合剂, 2001, 11 (2): 14~15
- 47 庞坤玮. 鱼鳔及其鱼鳔粘合剂 (二) 鱼鳔粘合剂. 中国粘合剂, 2001, 11 (2): 16~19
- 48 庞坤玮. 鱼鳔及其鱼鳔粘合剂 (三) 鱼鳔粘合剂的力学性能. 中国粘合剂, 2001, 11 (3): 14~17

第 11 章 单宁胶黏剂

11.1 概述

单宁是一种含有多元酚基的有机化合物，存在于植物干、皮、根、叶和果实中。单宁胶是利用从植物的皮、树叶和果实中抽提物与其他化工原料经加工而配制成的胶黏剂，广泛应用于桦木、杨木、落叶松、马尾松、竹材、山樟、克隆等树种生产胶合板、纤维板、密度板、纺织机械层压板、建筑水泥模板、集装箱底板、包装箱等的制造和生产。早在 1950 年，国外便开始了利用单宁制备木材工业用胶黏剂的研究，得到了耐用性比脲醛树脂好的单宁胶。此后，关于单宁胶的研究迅猛发展，研究的主要树种是黑荆树、柔毛相思树、栲树、白破斧木、栗木、铁杉、云杉和松类针叶树树皮。1987 年南非用黑荆树皮抽提物制单宁甲醛胶，年产超过 1.2 万吨。澳大利亚从 1966 年开始使用酚醛树脂增强的单宁胶作为胶合板的胶黏剂，如用柔毛相思树皮单宁生产地板、刨花板用胶黏剂，年产 1000 吨。用落叶松制胶，年产超过 1 万吨。日本的北海道林产试验场将落叶松树皮的热热水抽提液浓缩成浓度 40% 以上，再与酚醛树脂胶（其用量 30%）混合使用，加工的胶合板胶合力可达到很高的强度。20 世纪 80 年代有人用美国南方松树皮抽提物与间苯二酚或苯酚-间苯二酚-甲醛树脂混合，可取代 50% 的苯酚-间苯二酚-甲醛树脂用于冷固性木工胶。德国研究人员将云杉树皮进行热水抽提处理，再对抽提物进行微生物处理以降低碳水化合物含量，加上少量的酚醛树脂，即可得到以酚类物质为基质的胶黏剂。美国采用新技术，将树皮置于蚁酸气体下改性得到高产的苯酚，用来生产单宁胶黏剂。新西兰每年处理 4 万~5 万吨松树皮抽提物用作胶合板及刨花板胶黏剂。日本则致力于利用落叶松树皮抽提物与甲醛反应作为木材胶黏剂。目前成功利用的单宁胶原料主要有黑荆树皮、落

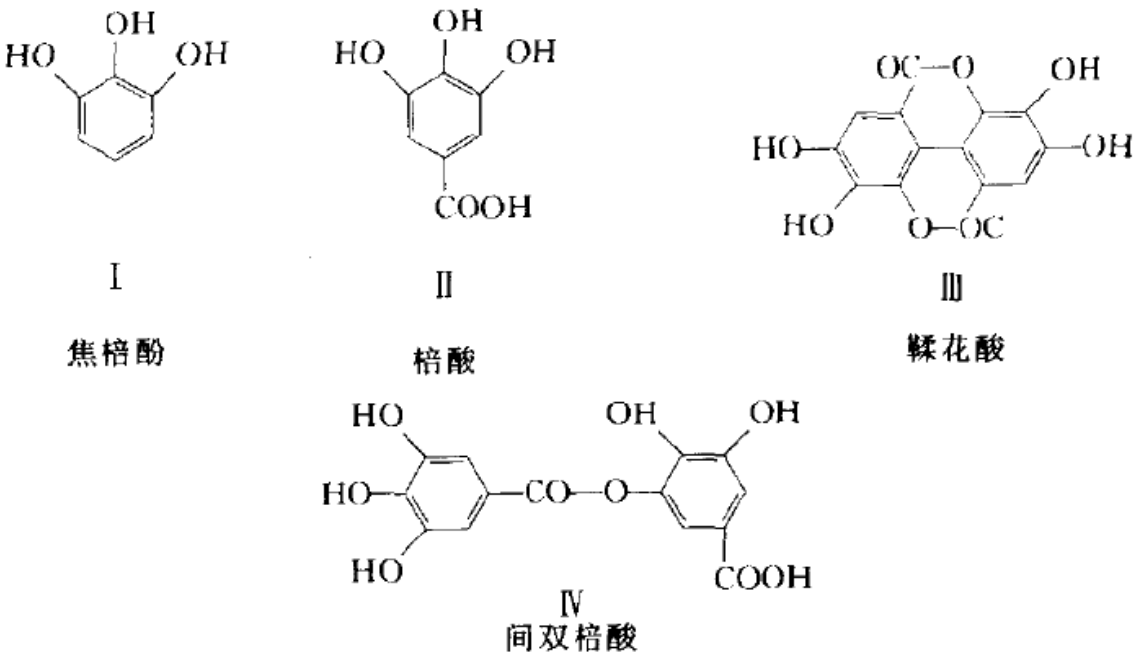
叶松树皮、山核桃壳等。

我国利用单宁制备木材工业用胶黏剂的研究起步于 20 世纪 70 年代。并按照类似于普通脲醛树脂的制备工艺来制备胶黏剂，也有采用落叶松单宁代替尿素制备单宁-尿素系胶黏剂的。南京林化所用国产黑荆栲胶做胶合板胶黏剂，胶合板试件在水中煮 3 h 后，胶合强度约为 1.9×2.2 MPa，木材破坏率为 60%~75%，完全可取代苯酚。福建林学院利用马尾松树皮制胶黏剂，该胶不需要对树皮抽提或去除某些成分即可百分之百地加以利用，制备方法简单，只要加入少量增强树脂，即可压制成室外用 I 类胶合板，板的胶合强度均超过国家标准。南京林业大学等已成功地用 60% 落叶松栲胶代替苯酚制成单宁酚醛树脂胶，并在木材胶合板上进行应用研究。单宁胶黏剂除了代替苯酚降低成本外，其最大的特点是游离甲醛含量低，对人的身体影响小，特别适用于低毒性人造板的生产^[1]。

11.2 单宁的组成和结构^[2,3]

单宁可以分为两大类，即水解类单宁和凝缩类单宁。

水解类单宁存在于栗木、诃子和云实等树种中，是简单酚化合物如焦栲酚、鞣花酸等和糖的酯（主要是葡萄糖与鞣酸和双鞣酸生成的酯）的混合物。水解类单宁的组成和结构如下：



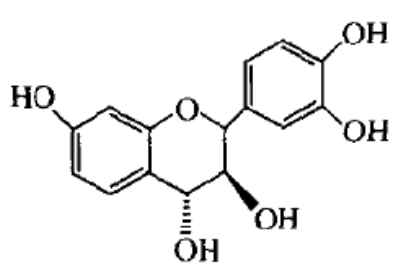
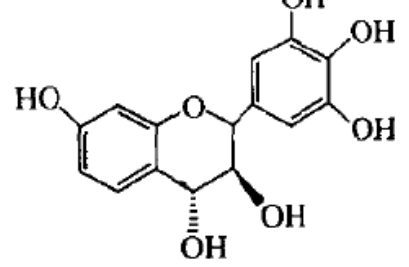
水解类单宁能够代替部分苯酚制造酚醛树脂。由于其亲核性能较低，与甲醛的反应速度很慢，加之其产量有限等等使其作为化学原料资源开发的经济意义不大。

凝缩类单宁占世界商品单宁产量的90%，在胶黏剂和树脂的生产方面作为化学原料具有经济开发的价值。凝缩类单宁在自然界分布较广，特别是在金合欢 (*Acacia*)、白破斧木 (*Schinopsis*)、铁杉 (*Tsuga*) 以及漆树 (*Rhus*) 等树种的树皮或木材中大量存在。

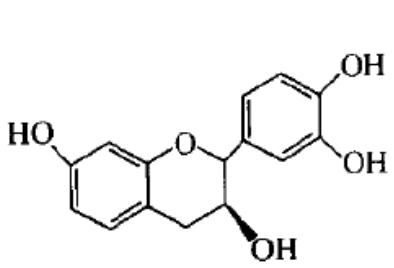
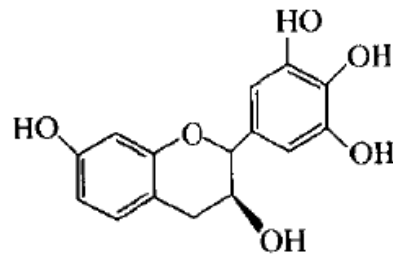
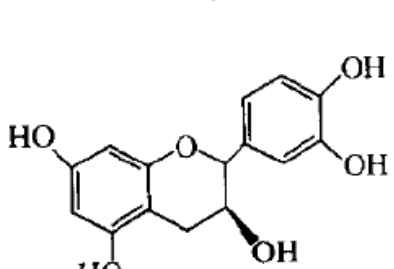
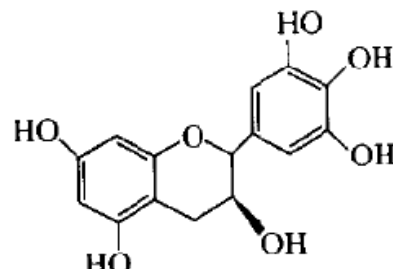
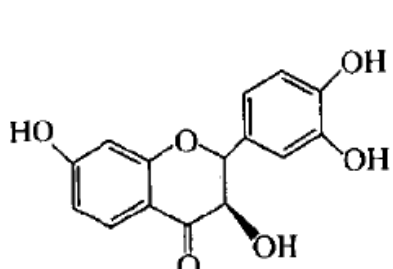
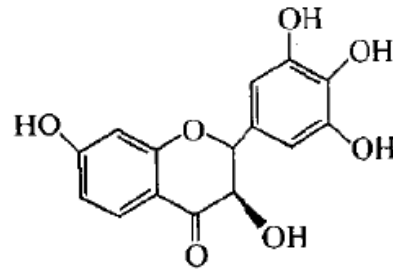
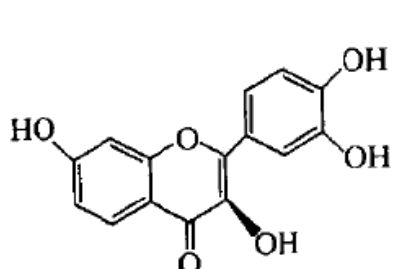
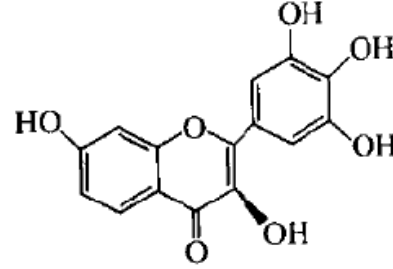
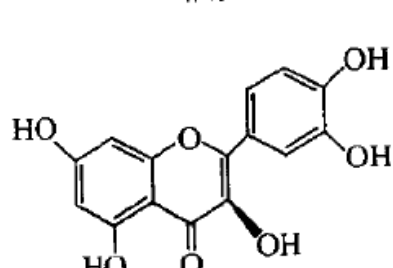
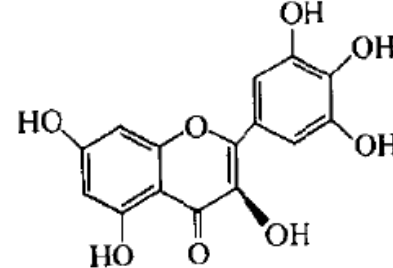
凝缩类单宁由缩合度不同的类黄酮单体，碳水化合物以及微量的氨基和亚氨基酸按固定的结合方式构成的。类黄酮单体是一系列化合物的总称，它们的结构中存在着间苯二酚、均苯三酚、儿茶酚和焦棣酚的残基，若以间苯二酚、均苯三酚的残基为 A 环，儿茶酚和焦棣酚的残基为 B 环，则类黄酮单体的结构可以表示成 A-B 型的结构。类黄酮单体的名称、结构式等见表 11-1。

类黄酮体中如黄烷-3-醇、黄烷-3,4-二醇等各有两种结构式。黄烷-3,4-二醇（无色花色素）、黄烷-3-醇（儿茶素）、双氢类黄酮（黄酮醇）、黄烷酮、查耳酮等代表了大部分已知类黄酮体。以间苯二酚 A 环和焦棣酚 B 环构成的类黄酮同系物是主要的多酚结构模式，占单宁含量的 70% 左右。而以间苯二酚 A 环和儿茶酚 B 环构成的类黄酮同系物，占全部树皮单宁的 25% 左右。还有两类少量的类黄酮，是在嫩树皮和树叶中的光合过程中由均苯三酚-焦棣酚 (X X) 和均苯三酚-儿茶酚 (X XI) 构成的。

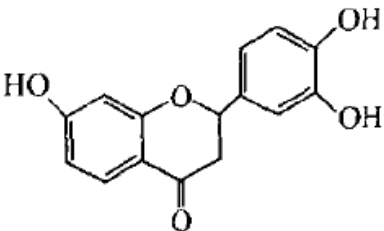
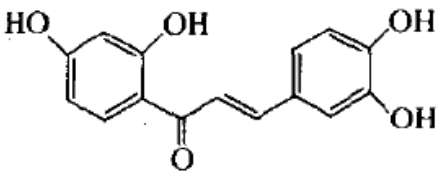
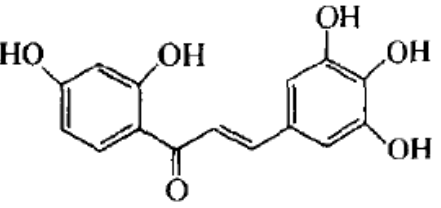
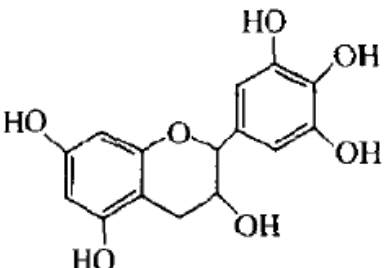
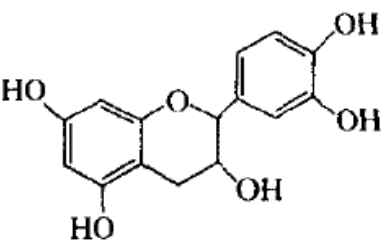
表 11-1 类黄酮单体的名称、结构式

名 称	结 构 式	存在的树种
黄烷-3,4-二醇	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(+)-无色非瑟酮定(V)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(+)-无色刺槐亭定(VI)</p> </div> </div>	松树，黑荆树，铁杉树，金合欢，云杉，桦树，落叶松，相思树，白破斧木

续表

名 称	结 构 式	存在的树种
黄烷-3-醇	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(-)-非瑟酮醇(VI)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(-)-刺槐亭醇(VIII)</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(+)-儿茶素(IX)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(+)-倍子儿茶素(X)</p> </div> </div>	松树, 黑荆树, 铁杉树, 金合欢, 云杉, 桦树, 落叶松, 相思树, 油柑, 角果木, 木榄, 桐花树, 山槐, 杨梅, 千年桐
双氢类黄酮醇	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(+)-黄颜木素(XI)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(+)-双氢刺槐亭(XII)</p> </div> </div>	松树, 黑荆树, 铁杉树, 金合欢, 云杉, 桦树, 落叶松, 山槐, 刺槐, 千年桐等
黄酮醇	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>非瑟酮(VIII)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>刺槐亭(XIV)</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>栎精苷(R=鼠李糖)(XV)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>杨梅苷(R=鼠李糖)(XVI)</p> </div> </div>	松树, 黑荆树, 铁杉树, 金合欢, 云杉, 桦树, 木榄, 桐花树, 木麻黄, 杨梅树, 槐李等

续表

名 称	结 构 式	存在的树种
黄酮	 (+)-紫柳黄酮(XVI)	桐花树, 黑荆树, 落叶松, 桦树等
查耳酮	 紫柳因(XVIII)  刺槐因(XIX)	桐花树, 黑荆树, 落叶松, 桦树等
荆树皮 中类黄酮	 XX  XXI	荆树皮等 各种嫩树皮 和树叶中

构成单宁的剩余部分为碳水化合物、亲水性树胶、氨基酸和亚氨基酸等, 碳水化合物中以 (+)-肌醇甲醚和蔗糖为主, 葡萄糖只少量存在。亲水性树胶的浓度在 3%~6% 之间, 尽管浓度不高, 但对抽提物的黏度颇有影响。氨基酸 (如精氨酸、丙氨酸、天冬氨酸、谷氨酸及丝氨酸) 以及亚氨基酸 [如 (-)-L-哌可酸、(-)-L-4-羟基反式哌可酸、脯氨酸], 这些含氮化合物约占抽提物的 3%。

经研究发现有些树种的单宁抽提物中往往存在两类黄酮二聚体, 即 4,6 位连接的类黄酮二聚体和 4,8 位连接的类黄酮二聚体, 甚至少量的三聚体、四聚体, 其结构式如图 11-1, 图 11-2 所示。

类黄酮的编号是以醚环的氧原子为起点, 顺时针方向转动, 依次编号为 1、2、3…。由此可以看出, 在 XIII 中 A 环的 6,8 位

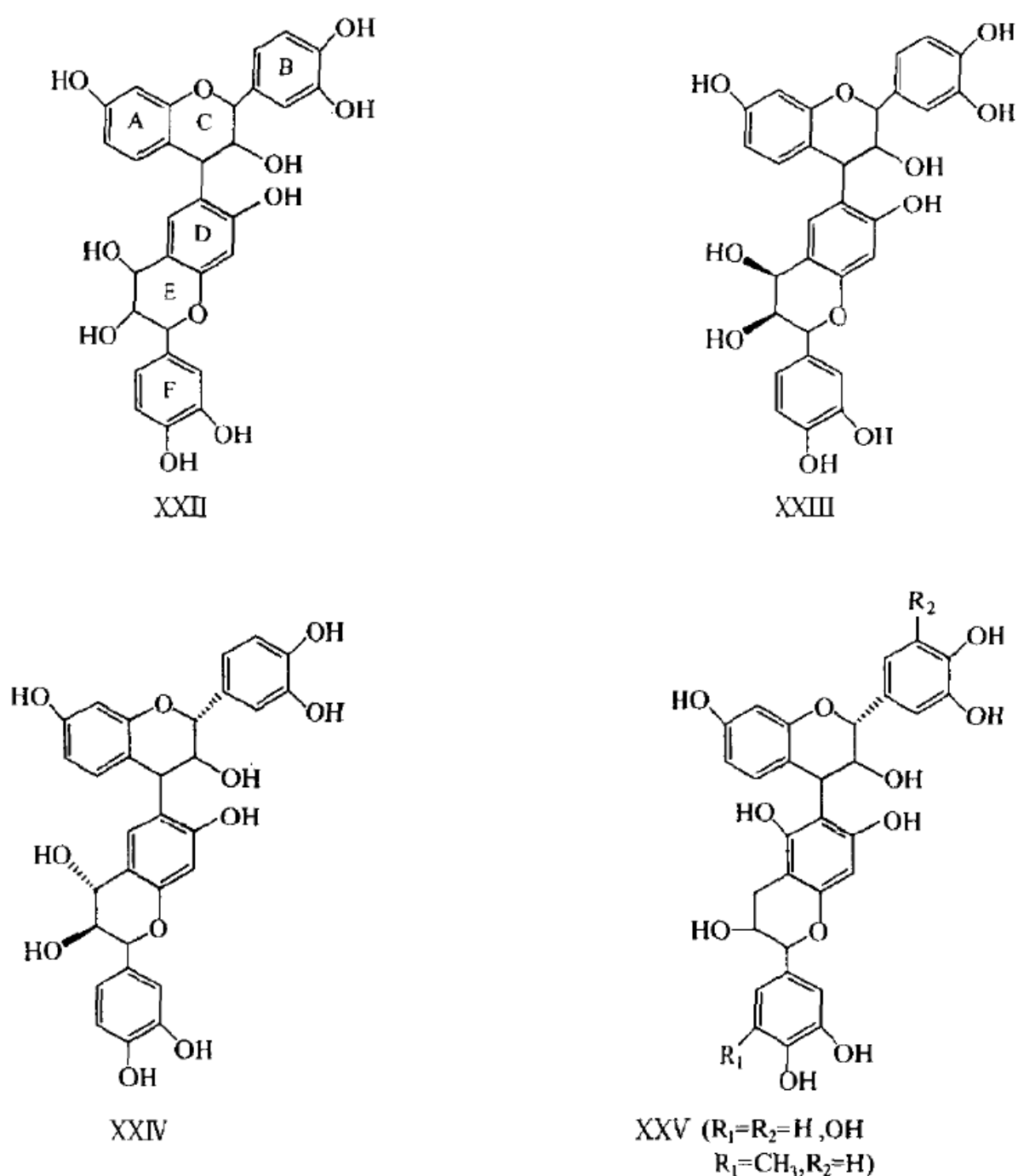


图 11-1 类黄酮二聚体结构

未被其他基团占住，二聚体是以 4,6 位相连结的。在三、四聚体 (XXVI, XXVII) 中类黄酮以 C 环的 4,6 位和 D 环的 4,8 位相连接。目前，已从红破斧木、杨梅树、荆树中分离出来了类黄酮的二聚体。

对大多数类黄酮二聚体而言，其 C 环和 E 环杂环具有半椅型构象或扭曲的船式构象，C 环具有 2,3-反式-3,4-顺式的相对构型。8-溴-4-甲氧基-(+)-儿茶素的 X 射线结构分析证明其前

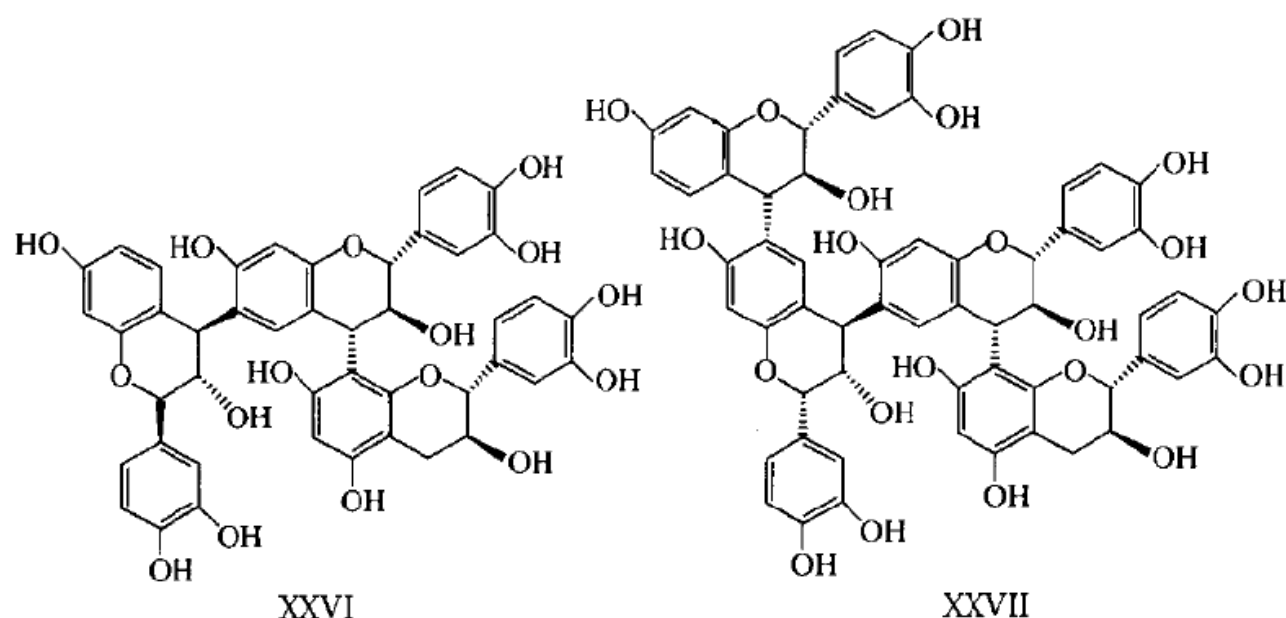


图 11-2 类黄酮三聚体、四聚体结构

体化合物 (+)-儿茶素具有 2R、3S 的绝对构型。在杂环中，氧杂原子和 4 位的碳原子在相邻芳环 A 的中间面边缘上。2 位和 3 位的碳原子，一个较中间面高，另一个较中间面低。在晶体中，氧杂环构象介于 C₂ 椅型和 C₂、C₃ 半椅型构象之间。在 8-溴衍生物的杂环中，2 位的苯基和 3 位的羟基在反式双 e 键位置上。无色非瑟酮定二聚体 (XXII-XXIII) 和全反式-5-去氧无色花色素 (XXIV) 的 4,6 位连接可以从化学位移数据得到证明。从荆树皮抽提物得到的类黄酮二聚体也兼带其前体化合物，如 (+)-无色非瑟酮定、(+)-3-无色刺槐亭定、(+)-儿茶素、(+)-槲儿茶素以及类似的高分子量预聚物。工业用荆树单宁抽提物就是这些化合物混在一起构成的，称之为“荆树单宁”。混合物平均相对分子质量为 1250。

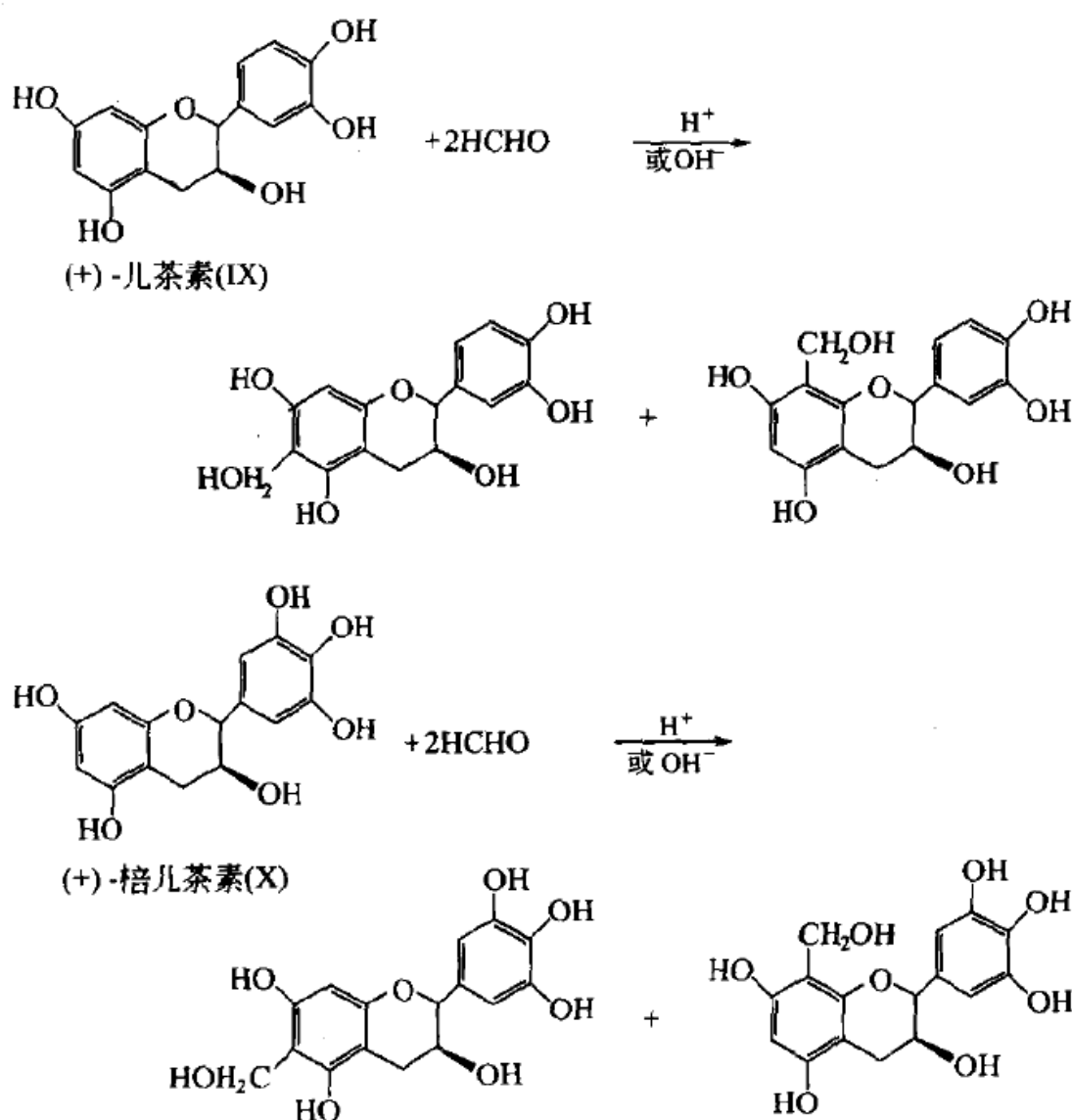
单宁结构中，若以均苯三酚类黄酮与其他类黄酮以 4 位，6 位，8 位连接时组成支链结构单宁，若 6 位，8 位均为间苯二酚类黄酮单元占据，而这些间苯二酚类黄酮成为单宁的下侧端基单元的单宁为线型缩合单宁。由于支链结构中 4 位，6 位，8 位的位置均被占据，没有与甲醛反位的位置，所以这类单宁为反应惰性的单宁。

11.3 单宁的性质

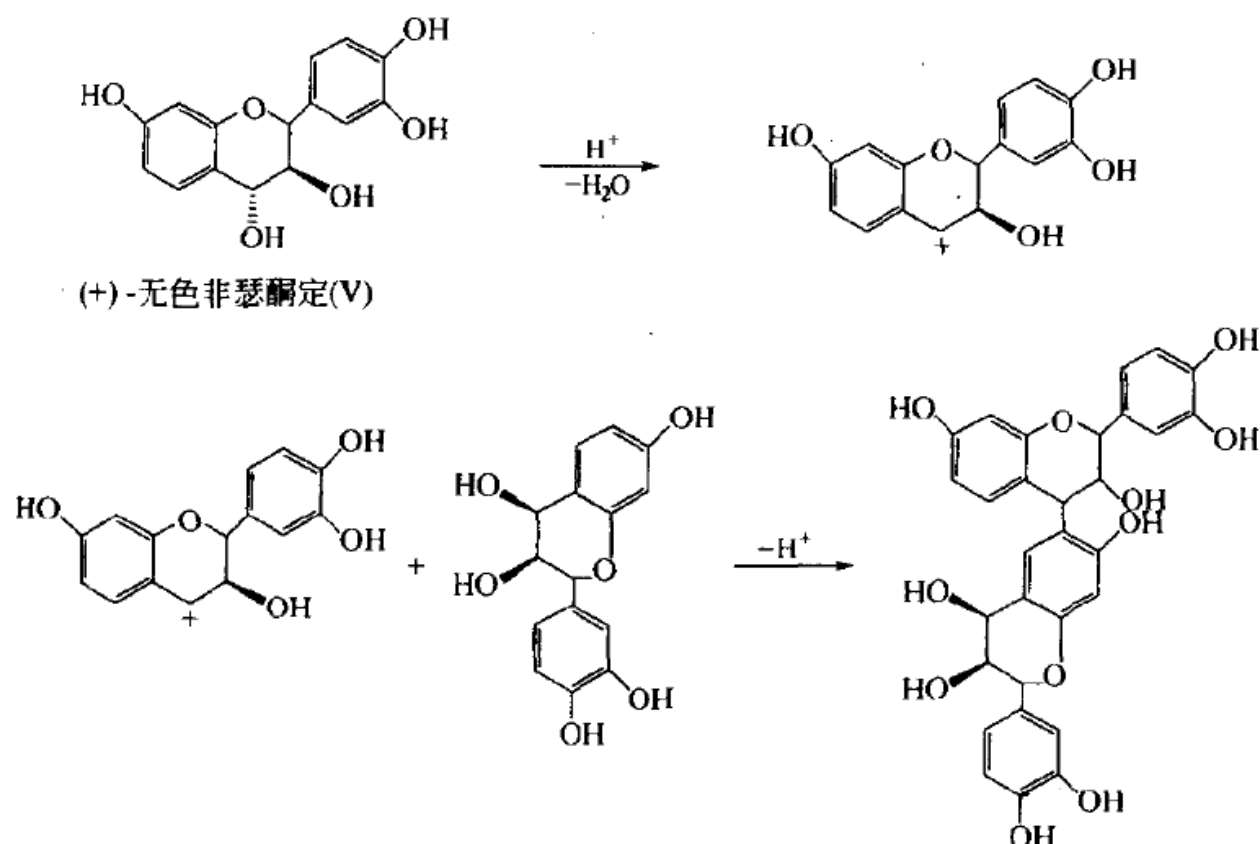
11.3.1 类黄酮的缩合反应

类黄酮的缩合反应，在单宁的类黄酮中，黄烷-3,4-二醇和黄烷-3-醇发生化学反应的部位主要在两个地方：一是 A 环中的 6 位和 8 位；二是在杂氧环的 4 位。在黄烷-3,4-二醇的 A 环中，相对于羟基间位的双基取代作用或相对于杂环氧原子间位的羟基取代作用促使 A 环在 6 位和 8 位形成强烈的亲核中心，同时还促进氧杂环的 4 位形成苄基阳离子，并且苄基阳离子能与相邻芳环上的电荷发生离域使该离子稳定化。这两种因素有利于类黄酮能发生缩合反应。

例如，(+)-儿茶素(IX)和(+)-槲儿茶素(X)可以与甲醛发生缩合反应。羟甲基连在 A 环的 6 位，8 位。

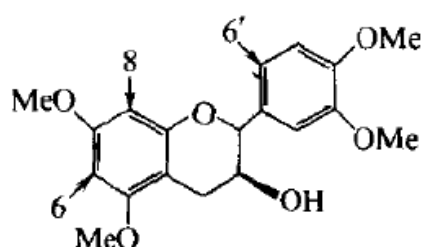


(+)-无色非瑟酮定 (V) 和 (+)-无色刺槐亭定 (VI) 在酸性条件下形成苜基阳离子, 然后与其他类黄酮单体进行亲电取代反应, 生成二聚体或三聚体。例如:

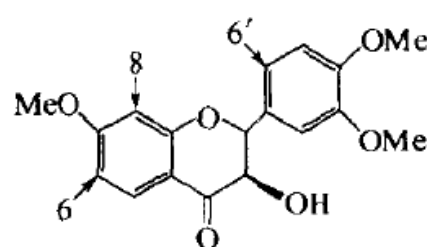


当用一系列均苯三酚类黄酮和间苯二酚类黄酮单元, 以吡啶氢溴化物进行选择溴化, 以检测类黄酮单元的相对反应位置和反应性能时, (+)-四甲氧基儿茶素的 8 位优先发生溴代反应。只有当这一位置被溴取代完后, 6 位才被溴化。B 环特别无反应能力, 但当存在过量的溴化试剂时, 6' 位也能少量被取代。(+) - 儿茶素四甲氧基氧杂环在结构中的溴化活性顺序为: 8 位 > 6 位 > 6' 位。

可是对于间苯二酚类的类黄酮如 (+)-三甲氧基黄颜木素和 (-)-三甲氧基非瑟酮醇来说, A 环的取代顺序则变为: 6 位 > 8 位 > 6' 位。8 位和 6 位是均苯三酚和间苯二酚类黄酮的最佳取代位置, 说明了取代基团与化合物中的这些位置较易接近。已明显表明, 在酸或碱催化条件下, 间苯二酚与甲醛反应生成二、三和四聚体时反应发生的位置多数并不在两个羟基的共同邻位上, 这与所期望的相同。这种在类黄酮二聚体中所具有的并为简单酚类模型物所验证的选择取代效应在类黄酮三、四聚体中也有。



(+)-四甲氧基儿茶素(均苯三酚型)



(+)-三甲氧基黄颜木素(间苯二酚型)

其他类黄酮单体在氧杂环的 4 位上有羰基，羰基吸电减弱了 A 环亲核反应的活性，并且羰基占据了一个能发生缩合反应的位置，使类黄酮单体不能缩合为二聚体或多聚体。

11.3.2 单宁的反应性能

凝缩类单宁具有与黄烷-3-醇一样的反应性能。在用凝缩类单宁抽提物作胶黏剂时，了解它们的反应特点和反应活性的位置对如何更有效地利用这些反应性能生产胶黏剂是很重要的。

(1) A 环和 B 环与醛类的反应及其动力学

具有酚类化合物结构的单宁在酸或碱性催化下都能与醛进行反应，这种反应与苯酚和醛进行反应相同，在弱碱性催化条件下单宁与甲醛的缩合反应在木材工业上应用很广。碱能增加酚的亲核反应活性。尤其在 $\text{pH} > 8.0$ 时生成酚阴离子，其亲核性最强。任何一种类黄酮单元的 A 环上的亲核反应比 B 环上的反应能力更强。这是因为相邻的羟基取代物虽能在 B 环上产生一定的活化作用，但这种作用没有 A 环的作用大。单宁与甲醛进行缩合反应后生成的羟甲基与另一类黄酮分子的活性部位反应，形成以亚甲基连接的链。在凝缩类单宁分子中，类黄酮单元的 A 环保留一个反应活性高的亲核中心，其余部位与类黄酮之间生成了连接键。在荆树单宁中间苯二酚型 A 环与甲醛的反应活性与间苯二酚与甲醛反应的活性相似。在松树单宁中均苯三酚型 A 环的反应活性与均苯三酚相同。相比之下，焦棓酚或儿茶酚型 B 环的反应活性较低，若 pH 值相当高，如 pH 值为 10 时，由于酚生成阴离子可被活化，反应活性增大，B 环才参与反应外，一般 B 环是不参与甲醛的缩合反应的。在高 pH 值时，A 环对甲醛的反应能力也很大，对生成的单宁-甲醛胶黏剂的贮存期有一定的影响，通常使贮存期变短。由于

单宁分子的形状和分子量大的特点，单宁与甲醛的缩合度并不大，缩合不完全，生成的胶层脆弱，这是许多单宁胶黏剂的特征。化合物焦栲酚、间苯二酚与甲醛在高温即可发生反应，生成焦栲酚-甲醛二聚体和有限量焦栲酚参与的间苯二酚-焦栲酚-甲醛二聚体或三聚体。

为了提高交联的牢固度，曾使用过长分子之交联剂如酚醛树脂和氨基树脂，以使在类黄酮单元之间的距离比亚甲基桥更长时也能键合^[5]。实验证明，这种方法效果较好。活性酚醛树脂中，起交联作用的主要是羟甲基，其含量多少对交联性能有决定性影响。在交联剂制备过程中，反应时间、温度、催化剂用量及苯酚/甲醛摩尔比等因素，对交联剂中羟甲基含量均有影响。固定反应温度、催化剂用量、苯酚/甲醛摩尔比等因素，在碱性条件下以不同反应时间分别制备几种交联剂，测其理化指标，并压板检测，结果表明，反应时间增加时，交联剂中游离醛、游离酚、可被溴化物呈下降趋势，固含量、黏度呈上升趋势，而羟甲基含量和胶合强度则显示出曲线变化，当反应时间控制在 20~40 min，交联剂中羟甲基含量最高，压板测试时胶合强度也最好，说明交联剂的交联性能最好。

当固定反应温度、催化剂用量，选定反应时间为 30 min，在碱性条件下以不同苯酚/甲醛摩尔比，分别制备活性酚醛树脂交联剂，测其理化指标，并压板检测，试验结果表明：随着苯酚/甲醛摩尔比从 1:1.6 增加到 1:3.0，交联剂中游离甲醛含量呈上升趋势，游离酚、可被溴化物、羟甲基和固含量均呈下降趋势。随摩尔比增加，羟甲基/苯酚摩尔增加，但增加甲醛用量使产物含固量下降，导致羟甲基百分含量下降。用上述不同摩尔比的交联剂配制单宁胶并压板检测，均符合 GB 9846.4—88 标准中 I 类板的质量要求，以苯酚/甲醛摩尔比 1:2.0~1:3.0 之间的较合适。考虑到单宁胶配制后的使用期和成本因素，选用摩尔比 1:2.2~1:2.6 的交联剂较好。

用 DSC 法对酚醛树脂的交联性能进行研究。首先选用苯酚/甲醛摩尔比为 1:2.0 的活性酚醛树脂，配成活性酚醛树脂/单宁溶液

(45%) 3/7 (质量) 的单宁胶, 冷冻干燥后以不同升温速度测其放热情况。结果表明, 随着升温速度提高, 起始温度和峰顶温度均有提高, 而反应的热焓则呈曲线变化。当升温速度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 反应的热焓最大, 此时峰顶温度约为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 说明在此温度和升温速度条件, 反应最为激烈, 交联最完全。压板结果也表明, 适宜的压板温度为 $140\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 低于 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 交联效果不理想。当固定升温速度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 以不同摩尔比的活性酚醛树脂进行 DSC 测试时, 提高摩尔比, 对起始温度和峰顶温度并无影响, 而反应的热焓却呈下降趋势。这可能是随着摩尔比提高, 活性酚醛树脂中羟甲基含量降低的缘故。

以多聚甲醛为交联剂的单宁胶配方中, 多聚甲醛的用量通常为 10% (占绝干栲胶的质量分数), 才能保证胶合板的质量。以活性酚醛树脂为交联剂的单宁胶中, 起交联作用的有游离甲醛和羟甲基。根据交联机理, 两个羟甲基相当于一个甲醛的交联作用, 可以用 $\text{游离醛}\% + 1/2 \text{羟甲基}\%$ 作为折合甲醛量来衡量活性酚醛树脂的交联能力。用不同数量的活性酚醛树脂 (苯酚/甲醛摩尔比 1 : 2.6) 配制单宁胶进行压板检测, 结果表明折合甲醛值为单宁质量的 8.18% 时, 压制的胶合板即符合 GB 9846.4—88 I 类板的质量要求, 说明以活性酚醛树脂为交联剂配制的单宁胶性能优于用多聚甲醛为交联剂配制的单宁胶。这是因为活性酚醛树脂交联剂不但提供足够的可用于交联反应的官能团, 也提供了较长的交联单元, 因而交联网络的韧性和交联程度比多聚甲醛好。而且活性酚醛树脂本身亦起着增强剂的作用, 因此比用等量多聚甲醛为交联剂的单宁胶压制的胶合板强度好, 木材破坏率也大为降低。用苯酚/甲醛摩尔比 1 : 2.6 的活性酚醛树脂, 配制 PF/45% WT 3 : 7 (质量) 的单宁胶, 在 $140\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热压时间 $60\text{ s}/\text{mm}$, 进行不同树种压板检测, 观察对不同树种的适应性。结果表明, 用活性酚醛树脂为交联剂配制的单宁胶黏剂的椴木、水曲柳、马尾松和樟木三合板, 均符合 GB 9846.4—88 I 类板的质量要求, 说明该单宁胶有较广泛的适应性。

当儿茶酚和儿茶酚型 B 环在 $\text{pH} < 10$ 时与甲醛不起反应，将醋酸锌加入混合物中在较低 pH 值（最好在 4.5~5.5 之间）时诱发 B 环与甲醛反应，甲醛的耗用量增大。这个发现表明在醋酸锌存在下由于 B 环参加反应，单宁-甲醛网络可进一步交联。这样可以不必加入合成酚醛或氨基树脂增强剂以增加交联。加入少量的醋酸锌（为树脂固体含量的 5%~10%）提高了交联度，胶黏剂强度有所改进。关于单宁与甲醛反应的 pH 值的关系，一般认为荆树单宁与甲醛的反应速度在 $\text{pH} = 4.0 \sim 4.5$ 时最小；而松树单宁则在 $\text{pH} =$

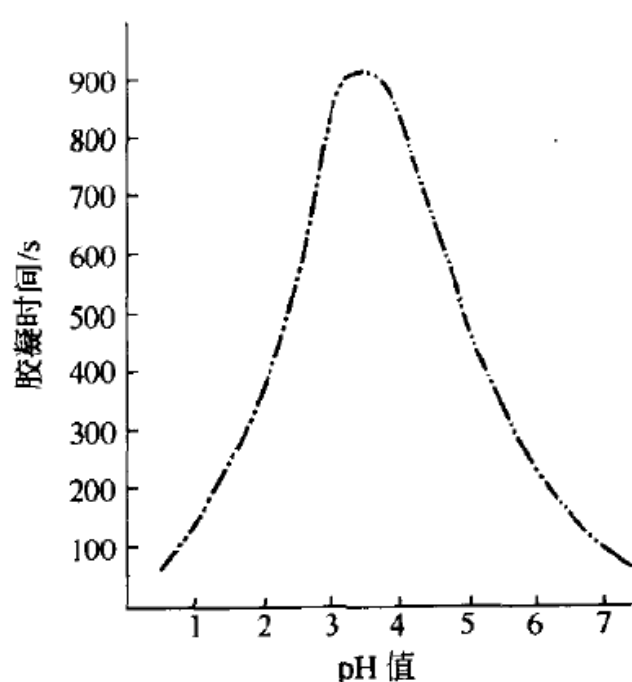


图 11-3 荆树单宁抽提物与甲醛的胶凝时间与 pH 值关系曲线

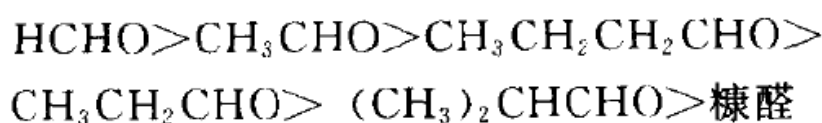
3.3~3.9。在上述 pH 值范围内与多酚反应的甲醛量也最少。在中性 pH 值时类黄酮单体的 6 位和 8 位与甲醛反应快，同时焦棓酚或儿茶酚型环上的 2' 位和 6' 位与甲醛的反应则慢得多。在不同 pH 值时单宁与甲醛反应物的胶凝时间如图 11-3。

在单宁胶黏剂制造、变定和固化过程中，甲醛是常用的醛类，在所要求的 pH 值范围，可将甲醛的水溶液或甲醛

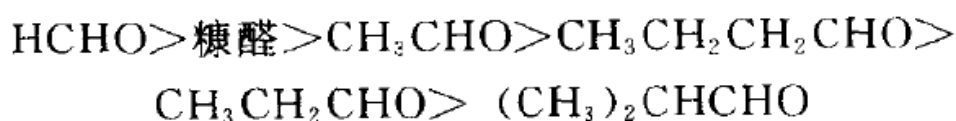
的聚合物加于单宁的抽提取液中，聚甲醛在碱性条件下能迅速解聚。由于六次甲基四胺在加热时可释出甲醛，也可将其加于树脂中。可是，六次甲基四胺在酸性介质中不稳定，但随 pH 值的增加稳定性增大。因此在碱性介质中甲醛的释放并不像所说的那样快和那样有效。在酸性介质中六次甲基四胺分解生成 6 mol 的甲醛和 4 mol 的氨，在水中的溶解度可达 50%（质量）。在碱性介质中，仅分解出 3 mol 的甲醛，同时有三甲胺生成。因为在碱性介质中，六次甲基四胺只在加热时才释出甲醛，所以六次甲基四胺和荆树单宁的混合物在室温下有无限长的适用期。除去极少数例外，用六次

甲基四胺作固化剂的单宁胶黏剂在耐沸水性能方面不如用甲醛或聚甲醛者。这使人们注意到释出的氨与耐候性能下降有关。少数专家认为只有在碱性介质中六次甲基四胺固化的单宁胶黏剂可与用聚甲醛者相媲美，这可能是生成的三甲胺对胶接的危害性比氨更小之故。甲醛与单宁的反应可以通过加入醇类予以控制。这时，某些甲醛由于生成半缩醛[若加入甲醇时生成 $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$]而稳定。当胶黏剂在高温固化时，醇类以一稳定速度被释出，而甲醛则从半缩醛中逐渐被释出。这就保证当反应物达到固化温度时只有少量的甲醛挥发，并且还延长了胶黏剂的适用期。从事实看来，为了达到最佳交联，亚甲基键可能太短了，可以加入另外一些也具有二官能团的醛类以代替甲醛。其中最常用的为糠醛。单独用糠醛与酚反应速度很慢。当糠醛与甲醛联合使用时糠醛是单宁胶黏剂的一种有效交联剂和极好的增塑剂。戊二醛与单宁反应，生成沉淀的速度较慢，而甲醛与单宁反应则快速生成沉淀。甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛以及糠醛与间苯二酚型和均苯三酚型凝缩类单宁的反应动力学已有所研究。曾用间苯二酚、均苯三酚和儿茶酚作为简单模型物作了重复性试验。

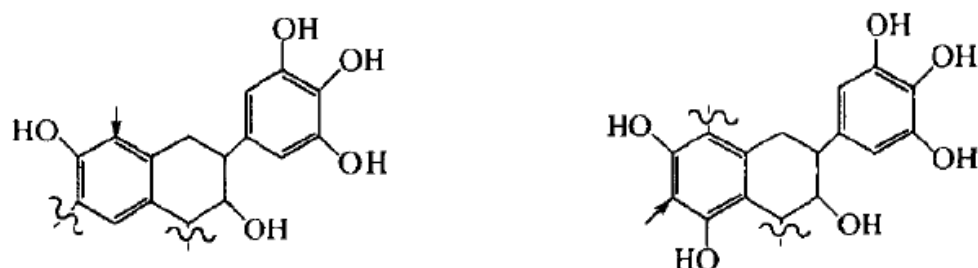
通过测定单宁与乙二醛和苯甲醛的溶液的高温胶凝时间发现单宁能与这两种醛反应。不同醛类与间苯二酚型单宁和均苯三酚型单宁反应时，反应速度有差异。均苯三酚型单宁与各种醛的反应速度次序如下：



间苯二酚型单宁与各种醛的反应活性次序为



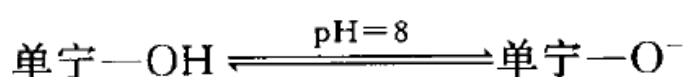
在两个反应活性序列中糠醛的位置有明显的差异。因为在间苯二酚型类黄酮化合物中，与醛反应的位置为 8 位，在均苯三酚类黄酮化合物中，与醛反应的位置在 6 位，8 位的空间位阻比 6 位的空间位阻小得多。



当用均苯三酚和间苯二酚作为模型物时有类似的现象。在上述两种反应活性次序中，糠醛的反应活性也与空间位阻有关；在间苯二酚型类黄酮化合物的反应活性次序中，空间位阻的影响比均苯三酚型者要大。

在碱性介质中单宁与醛类化合物的反应按二级动力学反应进行^[4]，其反应速度如下：

$$\text{反应速度} = k_1[\text{醛}][\text{单宁—OH}] + k_2[\text{醛}][\text{单宁—O}^-] \quad (1)$$



在 $\text{pH} > 8.2$ 时，主要是 k_2 项反应，方程 (1) 的 k_1 项可以忽略不计。因为反应由生成的单宁氧阴离子的反应活性所决定。当 $\text{pH} < 7.9$ 时，主要是 k_1 项反应，此时方程式 k_2 项的浓度可以忽略不计。因此方程式 (1) 可以根据碱性范围应用方程式 (2) 和方程式 (3) 表示。

$$\text{在 } \text{pH} < 7.9 \quad \text{反应速度} = k_1[\text{醛}][\text{单宁—OH}] \quad (2)$$

$$\text{在 } \text{pH} > 8.2 \quad \text{反应速度} = k_2[\text{醛}][\text{单宁—O}^-] \quad (3)$$

在反应过程中生成的单宁-醛缩合物与醛类的反应也遵从二级动力学方程式。

$$\text{反应速度} = [\text{醛}] \sum_n k_n [\text{—CH}_2\text{—单宁—}] \quad (4)$$

方程式 (1) 中，单宁与甲醛反应后，生成的羟甲基单宁的浓度无关的各项可以去掉，因为在类黄酮单体的 A 环上已经不再存在与甲醛反应的位置，即 $k[\text{醛}][\text{单宁—(CH}_2\text{OH)}]$ 。对于类黄酮聚合物来讲，因为单宁间苯二酚型和均苯三酚型 A 环的羟基苯醇太不稳定，并在与其他单宁 A 环缩合之前能进一步同甲醛起反应，虽然上述项的作用不大，但是也不能完全去掉。

总反应速度方程式可归纳如下：

$$\text{反应速度} = k_{1+2}[\text{醛}][\text{单宁}-\text{OH}]^2[\text{单宁}-\text{O}^-]^{1\sim 2} + [\text{醛}] \sum_n k_n [\leftarrow \text{CH}_2 - \text{单宁} \rightarrow_n] \quad (5)$$

式中， $[\text{单宁}-\text{OH}]$ 是单宁的浓度，而 $[\text{单宁}-\text{O}^-]^{1\sim 2}$ 是单宁氧阴离子的浓度。荆树单宁中每个类黄酮单元平均有 1.25 个反应位可以与甲醛反应，当荆树类黄酮单元的反应点与甲醛的摩尔比为 1 : 1 时，在 25 °C，pH=9.0 时，其反应动力学常数为

$$k_{1+2} = 4.61 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ 和 } \sum_n k_n = 3.30 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

其在酸性条件下也是二级反应。

在与甲醛反应时：

$$\begin{aligned} \text{反应速度} = & k_1[\text{HCHO}][\text{单宁}-\text{OH}] + k_2[{}^+\text{CH}_2\text{OH}][\text{单宁}-\text{OH}] + k_3[\text{HCHO}][\text{单宁}-\text{OH}_2^+] + k_4[{}^+\text{CH}_2\text{OH}][\text{单宁}-\text{OH}_2^+] \\ & + k_5[\text{释出 HCHO}] + [\text{HCHO}] \sum_n k_{n1} [\leftarrow \text{CH}_2 - \text{单宁} \rightarrow_{n1}] + \\ & [{}^+\text{CH}_2\text{OH}] \sum_n k_{n2} [\leftarrow \text{CH}_2 - \text{单宁} \rightarrow_{n2}] \end{aligned} \quad (6)$$

因为在所用的酸性 pH 值不同时各项对反应速度的作用也不一样，有时有些项可以略去。在中等酸性 pH 值时， k_1 和 k_2 项可以合并，而 k_3 、 k_4 和 k_{n2} 项可以不考虑（在 pH=5~6 时则可以忽略不计），这样，方程式（6）可表示为

$$\begin{aligned} \text{反应速度} = & k_1[\text{HCHO}][\text{单宁}] + k_2[\text{释出 HCHO}] + \\ & [\text{HCHO}] \sum_n k_{n1} [\leftarrow \text{CH}_2 - \text{单宁} \rightarrow_{n1}] \end{aligned} \quad (7)$$

当荆树类黄酮单元的反应点与甲醛的摩尔比为 1 : 1，在 25 °C、pH=4.9 时，动力学常数值为

$$\begin{aligned} k_1 &= 6.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ \sum_n k_{n1} &= 4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ k_{n1} &= 1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

有趣的是当从苯酚与甲醛的反应中已分离出含有一 CH_2OCH_2 —醚链的化合物时，对于快速反应型酚类如间苯二酚

和均苯三酚来说，醚键的存在只是一种推想，因为这两种酚类与甲醛反应常常极其激烈，从未分离出这类醚键化合物。分析指出，均苯三酚及间苯二酚与甲醛在酸性和碱性条件下生成的缩合物之间不存在什么差异。形成上述的醚键，醚链节生成和消失的速度可以说明分离这些化合物的困难；同时亦解释了不论是在酸性和碱性介质中其最终缩合产物总是相同的原因。此外，在酚醛反应过程中所生成的醚键在温度高于 130 °C 迅速分解，而间苯二酚、均苯三酚以及类黄酮的 A 环对甲醛有较高反应性，较低温度（即 25 °C），既有利于亚甲基醚键的生成也确实有利于其分解。分解反应作为醚键的特性总是存在着，从而释出甲醛生成亚甲基键。

增加醛类的分子量，由于其空间位阻，醚链的生成量减少，生成速度降低。不同醛类所生成的醚键的稳定性当然也与位阻有关，尤其是糠醛，所生成的醚键最稳定。

从实际效果来看，在单宁胶黏剂的制造方面至今只使用两种主要的醛类化合物，即甲醛和糠醛。对胶黏剂的作用和物理性能有特殊要求时，有时也用其他醛类以弥补甲醛性能的不足。如以醛的摩尔数计，用正丁醛代替 10%~30% 的甲醛可以改进单宁-甲醛树脂固化后的耐水性。

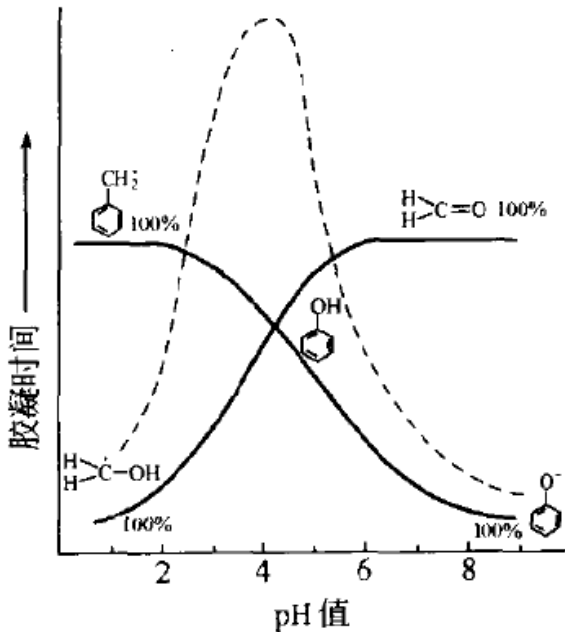


图 11-4 胶凝时间与 pH 值的关系

反应速度与 pH 值有关，当荆树单宁与甲醛的摩尔比为 1 : 1、pH=9 时的 k_1 值比 pH=4.9 时的要高，正确地说，pH 值较高时反应速度较快。结果可能使反应速度（确切地说是动力学常数）与单宁胶黏剂网络的胶凝时间之间存在一种相互关系。图 11-4 指出，与反应总速度成比例的胶凝时间是 pH 值的函数，从图 11-4 可以很容易地推出反应速度方程式中各项之间的定性关系。

一条曲线表示不同的甲醛存在形式对苯酚的反应活性。另一条曲线表示不同的酚类（或单宁）存在形式对甲醛的反应活性。虚线是总的胶凝时间与试验得到的胶凝时间曲线（见图 11-3）相比较。图 11-4 只是一种定性说明。

结论是，反应速度也与催化剂浓度有关，催化剂一般用 NaOH，所以与 pH 值有关。因此只有在一确定的 pH 值时才能给定 k 值。像类黄酮化合物与甲醛反应那样的酸-碱催化反应中反应动力学常数可表示如下：

$$k = k_0 + k_H^+ [H^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

在 pH = 4.9（即不加 OH^- 催化剂）时和 pH = 9.0（即加 OH^- 催化剂）时所得的动力学常数如下：

$$k_{pH4.9} = k_0 = k'_0 = 6.94 \times 10^{-3}$$

$$k_{pH4.9} = k_0 (\text{单宁-甲醛缩合物}) = k'_0 = 4.8 \times 10^{-4}$$

$$k_{pH9.0} = k_0 + k_{OH^-} [OH^-]$$

当 pH = 9.0 时， $k_{pH9.0}$ 和 $[OH^-]$ 为已知值，且 $k_0 = k_{pH4.9}$ 也是已知值，即可计算出 k_{OH^-}

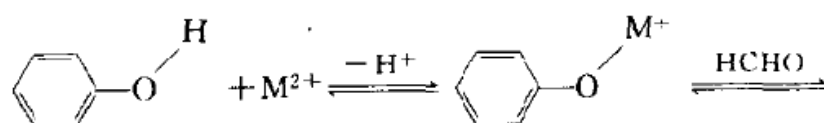
$$k_{OH^-} = \frac{k_{pH9.0} - k_0}{[OH^-]} = \begin{cases} \text{单宁} = k_{OH^-} = 7.43 \times 10^{-1} \\ (\text{单宁-甲醛缩合物}) = k_{2OH^-} = 5.35 \times 10^{-2} \end{cases}$$

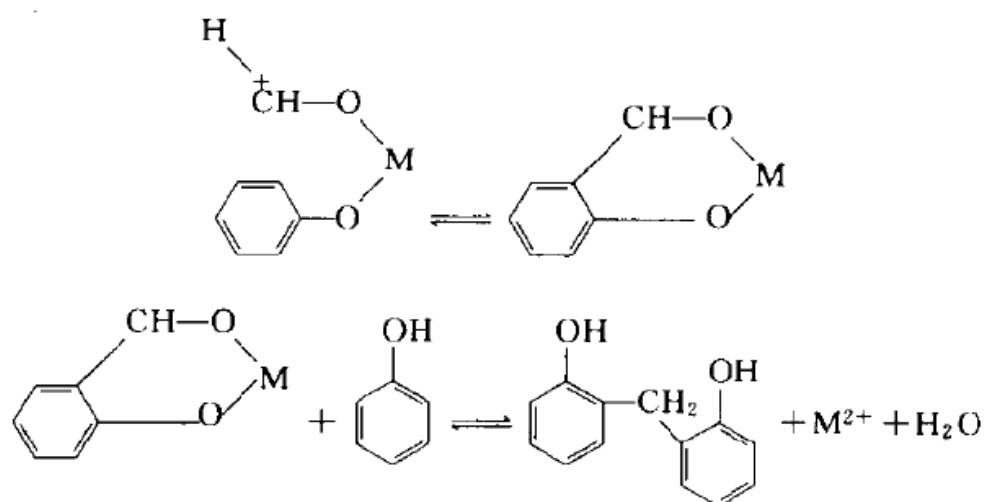
考虑到 OH^- 的催化效应，修正如下：

$$\text{反应速度} = [k'_0, k_{1OH^-} (OH^-)] [\text{醛}] [\text{单宁-OH}]^2 [\text{单宁-O}^-]^{1-2} + [\text{醛}] \times \sum [k'_0 + k_{2OH^-} (OH^-)] \times [(-CH_2-)_n]$$

(2) 金属离子的催化作用

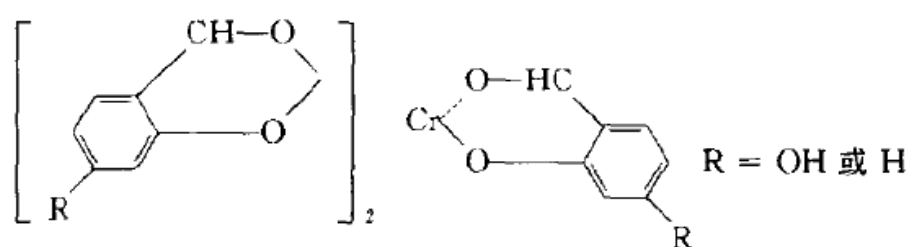
在生成高含量的 2 位和 2, 6 位取代酚核的反应条件下进行酚醛缩合可以制成酚醛树脂。在这种条件下制成的酚醛树脂称之为“高邻位取代的酚醛树脂”。据报道，若在 pH = 4~7 并存在二价金属盐时进行反应则产生邻位定向效应，结果生成高邻位酚醛树脂，在树脂制造过程中二价金属离子既能加速酚核与甲醛的反应，也能加速羟甲基酚与其他酚核的缩合反应。其反应机理如下所示：





其反应机理包括生成一种螯合环，同时生成络合物。相反，三价金属离子一点也不具有这种催化效应，还使反应速度有所降低。

Pizzi 通过分离并鉴定铬-间苯二酚-甲醛和铬-苯酚-甲醛的络合物证实了这种机理的可能性。使用与其相当的乙酰丙酮所生成的螯合物，在金属和配位基之间的键，其本质至少部分是共价键，且由于具有部分芳环特征而相当稳定。在所研究的酚醛树脂中金属离子并未改变其价键状态，但却能与含有电子受体的官能团（分子或离子的）相互作用，并能以氢离子类似的方式加速反应。金属离子所起的酸催化作用仅仅在程度上与 H^+ 者有所不同。由于金属离子具有较高的电荷和较强的共价能力，与电子受体官能团的作用往往很强，所以金属离子的催化效果比 H^+ 的强。在制造木材用酚醛树脂胶黏剂时不能使用强酸性的 pH 值，这一点很重要，否则会使木材破坏。在酚醛树脂制造和固化时，使用金属离子催化剂，在高 pH 值条件下的催化作用和低 pH 值高浓度 H^+ 者一样。这就允许在中等酸性条件下固化酚醛树脂，使木材不受破坏而且固化时间也不延长。间苯二酚和儿茶酚与甲醛的胶凝时间表明，金属离子的催化作用对大多数酚羟基具有自由邻位的酚类物来说可能是有价值的。大多数二价金属离子加速酚与醛反应，其效果正比于金属离子的浓度。二价金属离子首先不会抑制反应，因其所生成的络合物不稳定且在溶液中的交换速度很快，其次，能以与氢离子相同的方式加速反应，虽然由于电荷量大并具有较强的共价键合能力，其反应深度较高。当使用三价金属离子时则会生成稳定的络合物如下所示：



一般来说，生成的稳定的络合物会降低或抑制酚醛树脂的反应。 Fe^{3+} 是个例外，这说明 Fe^{3+} 不能生成稳定的络合物或有其他的原因。金属离子催化作用程度按如下顺序排列： Pb^{2+} ， Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， $\text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ ， Mg^{2+} ， Cu^{2+} ， $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{3+}$ ， $\text{Fe}^{3+} > \text{Be}^{2+}$ ， $\text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$ ， Co^{3+} 在 $\text{pH} > 10$ 时儿茶酚和类黄酮单元的儿茶酚B环是不与甲醛起反应的，而当加入乙酸锌时，在较低 pH 下即引发B环与甲醛反应，最佳 pH 值为4.5~5.5，这可由甲醛消耗量较高所证实。这一发现启示我们，在乙酸锌存在之下，单宁-甲醛网状物通过B环参加反应进一步交联。这就不必加入酚醛或脲醛合成树脂增强剂以强化交联度了。金属离子对酚醛反应的催化作用在酚类化合物单宁的试验中也存在。

可是在简单酚类与甲醛反应中某些三价金属离子（ Cr^{3+} ， Al^{3+} ， Co^{3+} ）所起的抑制作用在单宁酚化合物中却未发现。这只有从单宁聚合物由于其紧密的三度空间结构而使空间位阻较大来作出解释。由于金属离子带强正电荷，还可能与单宁酚核和甲醛生成络合物。单宁的高空间位阻会使包含金属离子的具有部分芳香族特性的醚环产生强应力，使环不稳定且最终使环破坏。一旦含有金属离子的环被破坏，所生成的速度缓慢的金属离子所封闭而游离于反应之外，生成亚甲基键桥。此时金属离子由于生成不稳定的环而不起抑制作用；金属离子的强电荷所起的催化作用依然存在。结果在类黄酮单宁-甲醛的反应中所有二价和三价金属离子在不同程度上均可用作催化剂。

在不同金属离子存在时甲醛与亚硫酸化单宁的反应速度可以证明单宁的空间位阻效应是使单宁具有上述反应特征的原因。此时单宁空间位阻效应由于醚环开环而显著减少。亚硫酸化单宁与甲醛的反应较未处理者快，因为这时类黄酮A环与3-甲氧基苯酚相比更

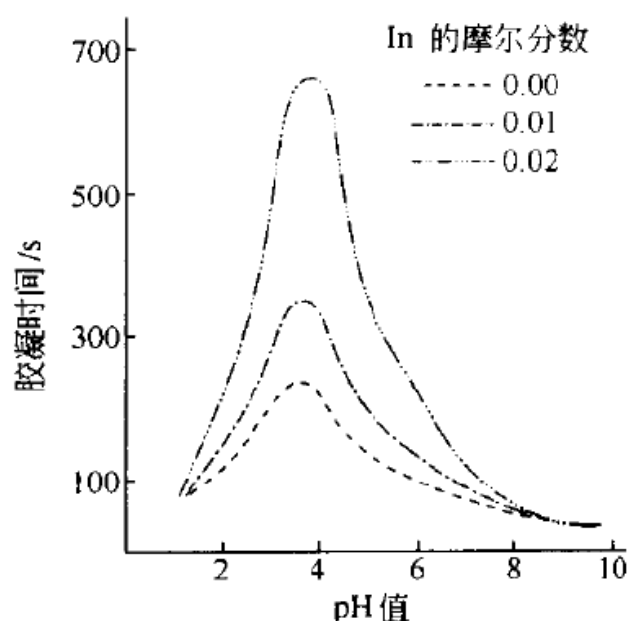
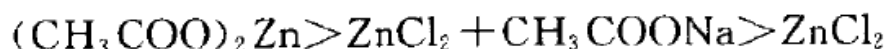


图 11-5 凝胶时间与金属离子用量的关系

像间苯二酚型。可是，在所得的较快的胶凝时间下可以观察到二价金属离子仍将进一步促进反应而三价金属离子则再次减慢反应速度，这一点与简单酚化合物的观测结果相一致。对不同品种的单宁和在不同的 pH 值范围内（荆树单宁，见图 11-5）金属离子的催化作用也不相同。金属离子的催化作用在低 pH 值和高 pH 值时对胶凝时间影响很小，但是在反应活性最低的 pH 值附近影响却相当大。

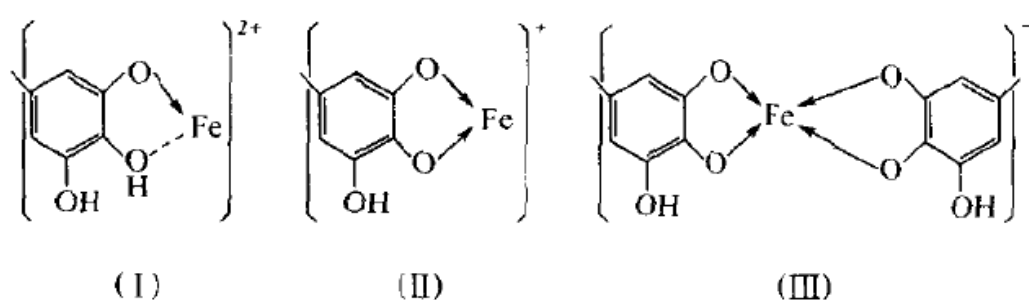
因为单宁-甲醛系统的反应活性随 pH 值变化而增加，从而“掩盖”了金属离子的作用，无论是在低 pH 和高 pH 值或有无金属离子，其胶凝时间都相差无几。加入少量的金属离子（为单宁抽提物的 5%）可以少许增加类黄酮 B 环的交联度。加入大量的金属盐将显著地增加 B 环的交联度，但加入大量金属盐是不经济的。金属离子的作用主要是作为反应的促进剂，当固化时间相仿时，使树脂固化较完全，交联度较大。使用同样金属的其他盐类在有无乙酸钠存在时所得到的效果与用金属醋酸盐相似。虽然有时效果并不明显。

金属离子作为反应促进剂的效果受阴离子的影响，一般规律按 Zn^{2+} 的促进作用递减顺序排列如下：



阴离子作用可以由金属对所用阴离子及在其所生成的络合物中的相对亲和力解释。所以使 Zn^{2+} 从强酸盐中释出比从酸盐中要困难得多。

人们设想 Fe^{3+} 络合物具有如下结构：



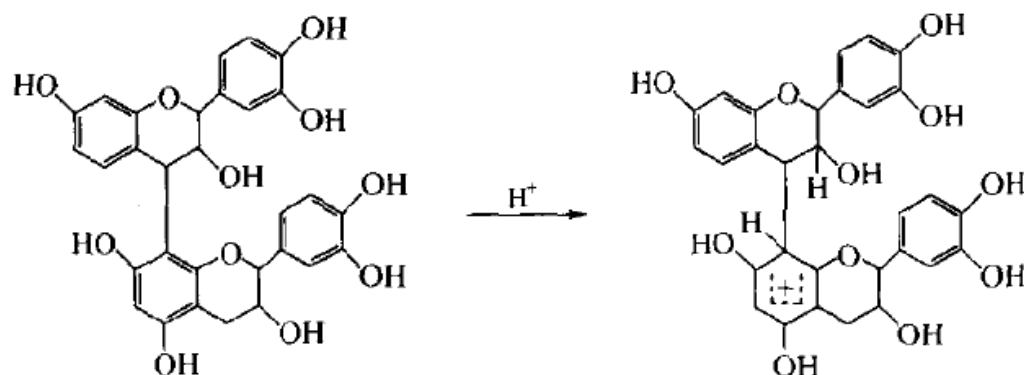
(I) 其中只有一个羟基离子化。可是，尽管单离子化的阴离子中 C₄ 位的羟基具有较高的 pK 值，但双离子化的络合物更稳定，从而生成邻二酚型络合物 (II)。

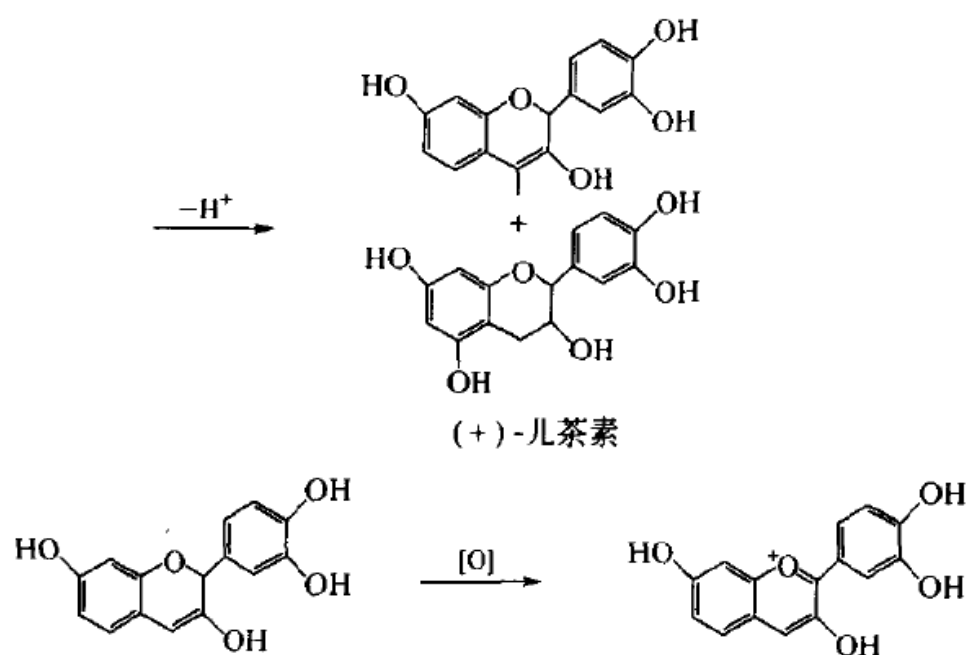
在酸性条件下，荆树单宁和 Fe³⁺ (六水合物) 生成紫色的具有双环的单宁 Fe³⁺ 盐 (III)。

除非在碱性条件下，三个螯合环的化合物似乎不易生成。在没有甲醛时生成的单宁金属盐络合物在一旦加入甲醛后并不影响金属离子对单宁-甲醛缩合反应的促进作用，表明六元醚环金属-单宁-甲醛的络合物比其五元环更稳定。

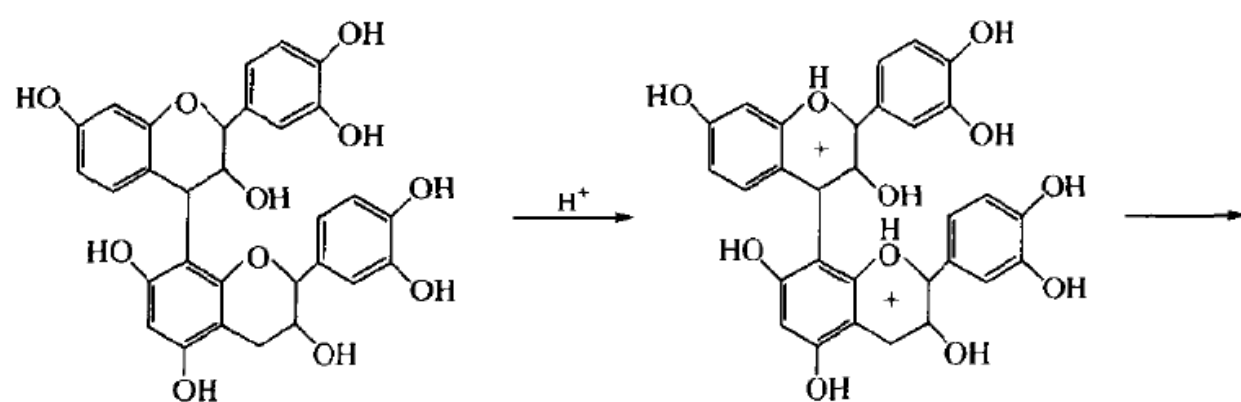
(3) 水解作用和在酸、碱性介质中的自动缩聚反应

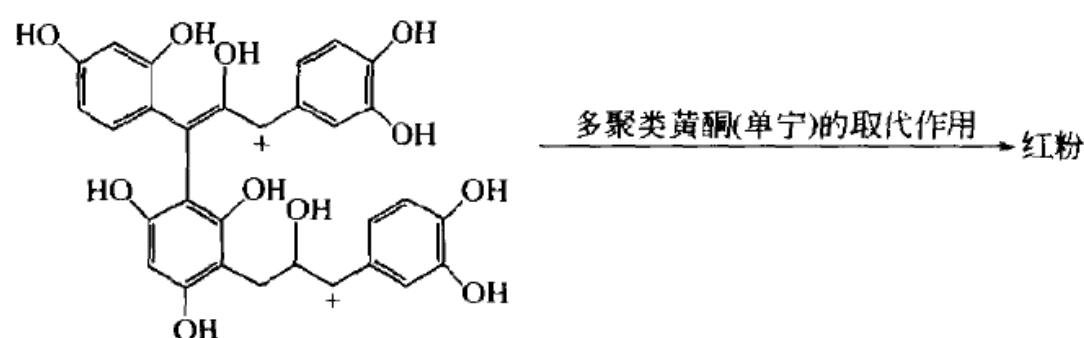
当强无机酸存在并加热时，单宁有两种平行反应。其一是降解反应生成花色素和儿茶素，这可由典型的类黄酮二聚体来说明，其二是缩合反应，可视为杂环 (对-羟基苄基醚键) 水解的结果。对-羟基苄基碳阳离子与其他单宁单元上的亲核反应中心随机缩合生成“红粉”或“鞣革红” (两者都属于分子量较大的难溶于热水或不溶于热水的缩合单宁)。此外在空气氧存在时也不排除另一种模式的缩合反应 (即 B 环儿茶酚单元的自由基偶合反应)。





如果使用高浓度醇类（即 80%~100% 乙醇），则主要发生水解反应并生成花色素，虽然不排除有自缩合反应，而用水作溶剂时主要生成“红粉”或不溶性缩合物。使用无水乙醇（即乙醇，正或异丙醇）在有无机酸存在时，3-位的醇羟基将部分醚化导致花色素及其 3-烷氧基衍生物的产率增加。在上述条件下类黄酮化合物之间的连接键水解得更快（即红树单宁抽提物中的多聚无色花色素单宁），在强碱性介质中部分自动缩合反应也会发生，正如在高 pH 值时黏度的显著增加所观测到的那样。在理论上可以认为是由于下侧端基单元类黄酮环中 C_4 与其他单宁中类黄酮单元的 C_6 和（或） C_8 发生反应所造成的，究竟是哪一个位置，看具体情况而定。这是由于 C_4 位羟基的反应活性所造成的。





(4) 亚硫酸化作用^[6]

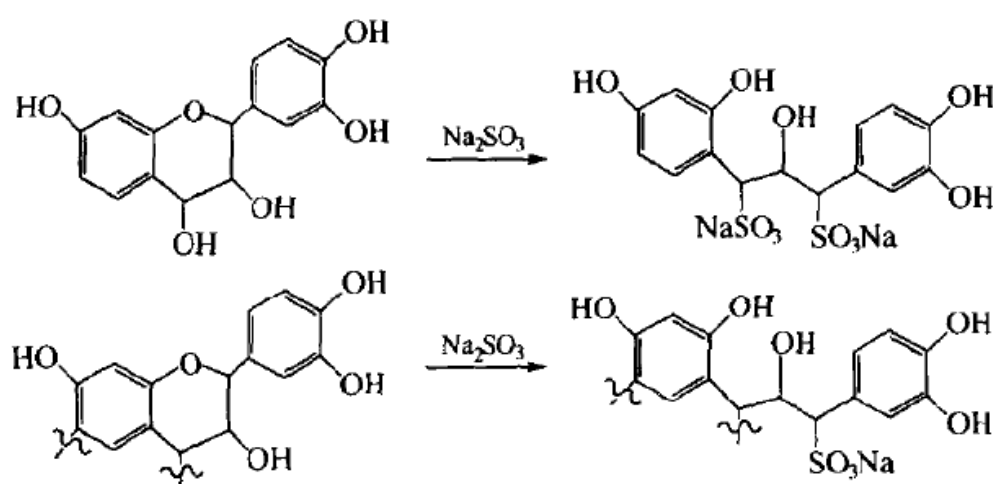
单宁的亚硫酸化方法是类黄酮化合物化学方面的一个最古老和最有用的反应，且在单宁胶黏剂的制造方面特别有用。亚硫酸化作用使单宁的黏度降低并增加其溶解度。这两种效应系由于：

① 消去了憎水醚环的基团（众所周知单宁抽提物的水溶液不是真溶液而是亲水性胶体悬浮液，其中部分单宁分子保持在溶液中，而其余部分则倾向于将单宁排出溶液之外）；

② 导入磺酸基和另一个羟基，两者都是亲水性的；

③ 通过打开醚环使聚合物的刚性、空间位阻及分子间氢键均有所减少；

④ 亲水树脂和类黄酮化合物分子间键的酸性水解。



所有这些改性的总效果表明（特别是引入磺酸钠基团），由于溶解度增加和黏度减小使高浓度的单宁酚类在胶黏剂应用方面具有重要效益，同时由于单宁树脂具有较高的保湿性使树脂膜干涸缓慢，因此陈化时间较长，在特定类型的胶黏剂中也反映出一些缺点，即由于缺乏足够的交联度，磺酸钠基团使胶对湿气敏感，同时

使胶层受到破坏。在酚类增强或接枝的单宁树脂中,单宁-甲醛网络化物具有恰当的交联度,即使是亚硫酸钠重度处理对树脂性能也无不良影响。由此可作结论,在亚硫酸化单宁中,类黄酮 A 环(间苯二酚型或均苯三酚型)对甲醛的反应能力更大,由于醚环打开,从甲氧基酚结构转化为羟基酚结构,即成为更强的亲核结构而得到改性。此外,由于单宁分子整体的活动性一般有所提高,更易于与甲醛反应。这两种因素使亚硫酸化单宁-甲醛网络化物具有较好的交联度,强度也有所提高。

11.4 单宁胶黏剂的制备及应用

11.4.1 从落叶松树皮中碱抽提单宁胶黏剂^[7,8]

落叶松树皮碱抽提 取生产用合格的树皮原料,用 ZQS 型电热蒸煮锅进行抽提,蒸煮锅容积为 15 L;每次抽提加入气干树皮量为 2500 g;树皮水分 29.3%;抽提方式为单罐多次抽提,其中第 1、5 次为水抽提,2、3、4 次为碱液抽提,总加碱量(NaOH,以绝干树皮计)6%,水浸固液比 1:5,碱抽提固液比 1:3.5;抽提温度 85~120℃,抽提时间 1h。

量取 3000 ml 抽提液,加入 5000 ml 三口瓶,抽真空蒸发,真空度 0.66~0.72 MPa (500~550 mmHg),蒸发温度 60~65℃,蒸发温差 20~25℃,经 5 h 蒸发可脱水 2800 ml,蒸发后得浓胶。物理性能:密度 1.1~1.6;浓度(°Be) 15.5~20.3; pH=8.8~9.5;固体含量(%):25~32。

落叶松树皮碱抽提得率的计算

$$\text{得率}(\%) = \frac{\text{抽提液总量}(\text{g}) \times \text{固体含量}(\%)}{\text{气干树皮}(\text{g})} \times 100\%$$

落叶松树皮用占绝干树皮 6%碱抽提,平均得率为 20.8%,高于常规亚硫酸盐抽提得率,甚至比抽提效率较高的亚硫酸盐罐组抽提得率高 1/3 左右。

碱抽出物胶黏剂的制备 碱抽出物 60 份,苯酚 40 份,工业甲醛 24 份,40%氢氧化钠 20 份,水 200 份。将碱抽出物、苯酚、工

业甲醛、苛性钠按比例在一定温度与时间下反应制成液体树脂，再经干燥制成粉状落叶松树皮碱抽出物胶黏剂。将酚醛树脂 40 份与碱抽出物按比例混合均匀，用苛性钠调节 pH 值，控制胶黏剂的固体含量和黏度。制得的胶黏剂的性能为固含量 46%，黏度 100～260 s/（涂-4 杯），游离酚 0.15%～0.17%；游离醛 0.26%～0.28%；pH=10～11。

压板与胶合性能试验 杨木单板压制三合板，涂胶量（双面）桦木 280 g/m²；杨木 320 g/m²。热压工艺：温度 130～135℃，压力 1.2 MPa，时间 1.2 min/mm。不同固含量的浓胶制造的粉状树脂压制的三合板胶合性能检验结果见表 11-2。

表 11-2 不同固含量浓胶制胶黏剂后压制胶合板强度比较

浓胶固 含量/%	液体胶黏 剂固含量/%	胶黏剂浓度(s/25℃)		胶合性能	
		（喷粉后配制 成 46%液胶）	树种	胶合强度 /MPa	木破率/%
28	35.96	240	杨 桦	1.46 1.86	82 95
	36.06	240	杨 桦	1.36 1.60	96 68
30	35.80	104	杨 桦	1.44 2.39	31 42
	35.65	385	杨 桦	1.29 2.38	14 38
	36.93	133	杨 桦	1.86 2.04	26 24
	37.13	110	杨 桦	1.64 1.79	25 14
32	37.30	129	杨 桦	1.40 1.98	1 20
	37.34	124	杨 桦	1.28 2.08	6 44
		231	杨	1.78	74
		360	桦	1.91	82

粘接强度测定按 GB 9846.4—88 的规定进行。

粘接强度标准值：杨木 >0.7 MPa；桦木 >1.00 MPa。

固体含量 28%~32% 的浓胶制造的液体胶黏剂固体含量在 36%~37% 范围，完全可以满足生产粉状胶黏剂干燥工艺的需要。用碱抽出物胶黏剂压制的胶合板超过国家标准 I 类板胶合强度指标值。

11.4.2 室外级胶合板用黑荆树单宁胶黏剂^[9,10]

黑荆树拷胶含有天然多元酚类化合物，主要成分为聚黄烷类化合物。黑荆树单宁的黄烷单元由含有间苯二酚的 A 环与邻苯二酚或邻苯三酚的 B 环经 3 个 C 原子连接构成。一定条件下，甲醛可与黑荆树单宁的黄烷单元发生缩合反应，交联成为网状结构，因而黑荆树单宁可用于制木工胶黏剂。

原料及配比（质量份） 45% 荆树单宁水溶液 70~100 份，酚醛树脂（PF）/脲醛树脂（UF）20~50 份，面粉 8 份，40% 的氢氧化钠调节 pH 值。

制备方法 将上述胶黏剂各组成按配比在一定的温度条件下混合搅拌均匀即可。

① 单板，椴木 $30\text{cm} \times 30\text{ cm}$ ，厚 $1.04 \sim 1.08\text{ mm}$ ，含水率 7%~8%。

② 涂胶量 $260 \sim 320\text{ g/m}^2$ （双面），手工辊涂：a. 预压，涂胶后 20~60 min 后， 0.7 MPa 压 10 min；b. 热压工艺，预压后陈放 2~4 h， $140 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， 1 MPa 2 张三合板一起热压 6 min；c. 表 11-3 中胶合强度均为沸水煮 3 h 后检测，并乘以 0.9 系数的平均结果。

性能与应用

① 交联剂用量对单宁胶压板的影响 黑荆单宁胶配方中分别添加不同量 PF 和 UF 树脂，压制二批松木三合板，结果见表 11-3。由表 11-3 可知，单宁胶配方中 PF 树脂和 UF 树脂用量大于 30 份时，胶合强度才符合国家标准；大于 40 份时胶合强度和木材破坏率均有较大增长，并趋于稳定；而 PF 树脂的交联效果比 UF 树脂好。

表 11-3 不同 PF 和 UF 树脂用量的单宁胶压板比较

PF/UF 质量 份(对 100 份荆树单宁重)	胶合强度 (平均值)/MPa		胶合强度 >0.7MPa 的试件/%		木材破坏率/%	
	PF	UF	PF	UF	PF	UF
20	0.66	0.75	38	56	0	25
30	1.02	1.09	100	80	29	20
40	1.63	1.19	100	94	53	26
50	1.53	1.35	100	100	46	25

② pH 值的影响 分别选用 45% 的 PF 树脂和 UF 树脂 30 份, 与 70 份 45% 荆树单宁 (WT) 溶液和 8 份面粉调制数批单宁胶, 使其 pH 值分别调节到 5~9 范围内, 并压制椴木三合板, 检测胶合强度, 结果见表 11-4。

表 11-4 不同 pH 值的 PF/WT 和 UF/WT 单宁胶的胶合强度

pH 值		胶合强度 (平均值)/MPa		胶合强度 >0.7MPa 的试件/%	木材破坏率/%	
PF/WT	UF/WT	PF/WT	UF/WT		PF/WT	UF/WT
5.0~5.1	5.0~5.2	1.38	1.58	100	67	8
6.0	6.0~6.1	1.46	1.64	100	53	57
6.9~7.2	6.5~6.8	1.47	1.38	100	69	44
8.0~8.1	8.1~8.2	1.61	1.28	100	93	25
9.0	9.0~9.1	1.53	1.40	100	61	49

由表 11-4 可见, pH 值 5~9 范围内压制的胶合板均符合 GB 9846.4—88 规定的 I 类板的强度要求。但是在 20~25℃ 室温下, pH 值为 8 和 9 的单宁胶生活力分别为 2 h 和 1 h, pH 值为 5~7 的单宁胶生活力大于 4 h, 单宁胶的 pH 值控制在 7 以下为好。

③ 涂胶量对胶合强度的影响 经以上试验, 并确定 PF 和 UF 树脂为胶联剂, 设计配方如下:

配方 1 为 45% WT 水溶液 70, 45% PF 树脂溶液 30, 面粉 8 份。

配方 2 为 45% WT 水溶液 70, 45% UF 树脂溶液 30, 面粉 8 份。

用上述配方制取的胶黏剂分别取涂胶量 230 g/m²、260 g/m²、290 g/m²、320 g/m²（双面）各压制一组三合板，结果见表 11-5。由表 11-5 可见涂胶量在 230~320 g/m² 范围内，用 PF 和 UF 树脂为交联剂的两种单宁胶的胶合强度均符合 GB 9846.4—88 标准规定的 I 类胶合板的要求。

表 11-5 不同涂胶量对配方 1 和配方 2 两种单宁胶胶合强度的影响

双面涂胶量/g·m ⁻²	胶合强度 (平均值)/MPa		胶合强度 >0.7MPa 的试件/%	木材破坏率/%	
	配方 1	配方 2		配方 1	配方 2
230	1.39	1.22	100	82	32
260	1.36	1.14	100	63	19
290	1.64	1.49	100	70	46
320	1.37	1.40	100	32	19

④ 对不同陈放时间的适应性 用配方 1 和配方 2 分别固定涂胶量、预压和热压条件，采用预压后陈放不同时间，压制数批椴木三合板，检测结果见表 11-6。由表 11-6 可见，两种配方的单宁胶在 0~24 h 陈放时间内压制的胶合板强度均符合 GB 9846.4—88 I 类板的要求，能符合工厂实际生产要求。配方 2 单宁胶陈放 12 h 以上，胶合强度反而高些。

表 11-6 配方 1 和配方 2 单宁胶对不同陈放时间的适应性

陈放时间/h	胶合强度/MPa		胶合强度 >0.7MPa 的试件/%	木材破坏率/%	
	配方 1	配方 2		配方 1	配方 2
0~0.5	1.59	1.17	100	73	13
4	1.66	1.30	100	71	54
8	1.41	1.14	100	88	40
12	1.46	1.41	100	75	30
16	1.55	1.38	100	91	33
24	1.55	1.52	100	77	63

⑤ 热压温度对胶合强度的影响 用配方 1 和配方 2，固定涂胶量、预压条件、陈放时间、热压压力和时间，用不同热压温度分别

压制两组椴木三合板，检测结果表明，配方 1 和配方 2 两种单宁胶的热压温度必须高于 140 ℃，质量才能符合 GB 9846.4—88 I 类胶合板的要求。如低于 140 ℃，由于交联固化不完全，胶合强度和木材破坏率均偏低。

⑥ 热压时间对胶合强度的影响 用配方 1 和配方 2，固定涂胶量、预压条件、陈放时间、热压温度和压力，采用不同热压时间分别压制两组椴木三合板，检测结果表明，配方 1 和配方 2 两种单宁胶在 140~150 ℃热压时，胶压时间 5min（相当每 mm 厚板热压 50 s），胶合板的强度符合 GB 9846.4—88 I 类板的要求。胶压时间增加到 6 min 以上（每 mm 厚板热压 60 s 以上），胶合板强度明显提高，木材破坏率也可大于 50%。因而为保证胶合质量，每 mm 厚板热压时间应不低于 60 s。

⑦ 单宁胶配方对不同材种的适应性 为考核两种单宁胶配方对不同材种的适应性，固定预压条件、陈放时间、热压工艺，用椴木单板（厚 1.04 mm）、水曲柳单板（厚 1.04 mm）、桦木单板（厚 1.40 mm）和马尾松单板（厚 1.33 mm），分别压制两组三合板，检测结果见表 11-7。

表 11-7 配方 1 和配方 2 对不同材种三合板胶压检测结果

材 种	热压时间(板厚 mm)/min		胶合强度/MPa		木材破坏率/%	
	配方 1	配方 2	配方 1	配方 2	配方 1	配方 2
椴木	6 6	6 6	1.58	1.17	54	21
水曲柳	6 6	6 6	1.23	1.23	44	53
马尾松	8 8	8 8	1.24	1.13	57	51
桦木	8.3 8.4	8.3 8.4	1.28	1.14	0	0

由表 11-7 可见，用两种配方单宁胶压制的椴木、水曲柳、马尾松和桦木三合板的胶合强度均符合 GB 9846.4—88 I 类板的要求，而配方 1 比配方 2 的胶合强度略高些。

⑧ 多聚甲醛的影响 单宁胶黏剂配方中一般均用多聚甲醛作交联剂，可以缓缓释出甲醛以控制交联速度，达到网状交联的目的。多聚甲醛价格贵，选择合理的用量，也是单宁胶黏剂配方的

关键。

若在上面配方的基础上将 PF 或 UF 改为多聚甲醛，则配方为：黑荆树单宁栲胶（绝干）50 份，多聚甲醛 5 份，面粉 5 份，40%NaOH 调节单宁胶黏剂的 pH 值。

胶合板的制备工艺如下。

a. 柳桉单板 厚 $1.85\pm0.1\text{ mm}$ ， $300\text{ mm}\times300\text{ mm}$ ，含水率 10.7%。

b. 涂胶量（双面） 340 g/m^2 ，手工涂布。

c. 预压条件 涂胶后 5~40 min，0.7MPa，冷压 10 min。

d. 热压条件 闭合陈放 6h 后热压，每次同时压 2 张三合板（每张厚 5.5 mm）， $145\pm5\text{ }^\circ\text{C}$ ，1.2 MPa，压 12 min。配方试验和系统压板试验室温为 30~35 $^\circ\text{C}$ 。

固定单宁胶黏剂其他组分用量，采用不同多聚甲醛用量，压制一批胶合板。根据试验结果，多聚甲醛对胶合板强度的影响见表 11-8。

表 11-8 多聚甲醛对胶合板强度的影响

多聚甲醛用量， 质量分数/%	胶合强度(平 均值)/MPa	胶合强度 >0.7MPa 的试件/%	木材破坏率/%
7	0.83	78	3
10	1.10	96	15
13	1.23	100	13
16	1.22	100	13

由表 11-8 可以看出，多聚甲醛用量 7% 时，单宁胶黏剂交联程度不够，胶合强度差。而多聚甲醛用量超过 10% 压制的板胶合强度较好，用量增到 13% 以上胶合强度更好，考虑到兼顾胶合强度和成本，以选用多聚甲醛用量 10% 为好。

⑨ 其他配方^[11] 黄伟成在黑荆树单宁在刨花板和胶合板生产中的应用一文中介绍了几种生产刨花板和胶合板使用单宁胶黏剂的配方见表 11-9。

表 11-9 生产刨花板和胶合板使用的单宁胶黏剂的配方

原 料	配 比 (质 量 份)		
	刨花板	室外级胶合板	室内级胶合板
黑荆树单宁胶	45	100	100
水	55	100	80~90
50%氢氧化钠	4	1.15	1.5
冰醋酸	3		
40%甲醛溶液	11.25		
椰子壳粉(200目)		10~15	10
多聚甲醛		10	12
增强树脂 ^①			24
五氯酚钠			0.2

① 增强树脂由苯酚 100 份，间苯二酚 80 份，14% 氢氧化钠 18 份，40% 甲醛溶液 86 份制成。

用于刨花板的胶黏剂的制备方法：将干燥的黑荆树皮抽提物粉末 45 份溶解在 55 份水中，制成固体含量为 45% 的抽提物溶液。并加 4 份氢氧化钠溶液，调整 pH 值至 9.5。将混合物在 105℃ 下回流 60 min；然后冷却至室温。缓慢地加入 3 份冰醋酸并加以搅拌，降低 pH 值至 7.0。溶液的黏度达到 100~150 MPa·s (25℃)。再加入 11.25 份甲醛溶液 (40% HCHO，以质量计)，混合均匀后在拌胶机中对木片进行喷胶，用量为干木片质量的 10%。然后再喷上固体含量为 66% 的石蜡乳液，用量为木片质量的 1%。

用于室内室外级胶合板用的单宁胶黏剂的制备方法与用于刨花板的胶黏剂的制备方法相似。由于黑荆树皮单宁比苯酚具有较高的活性，使单宁-甲醛树脂比苯酚甲醛树脂需要的陈化时间和压制时间短，提高了胶合板的生产率。其中性胶属提高了胶合板使用的耐久性，采用后期固化，提高了胶接强度。

黑荆树皮抽提物用于大量制造木材胶黏剂树脂，是一种资源丰富、可靠而廉价的原料，特别是当来源于石油化工的胶黏剂原料短缺的时候，更具有重要意义。

11.4.3 人造板用白坚木单宁胶黏剂^[12]

根据试验结果表明白坚木抽提液分子量分布相对均匀而且多酚

类单宁物质含量特别高，可以代替脲醛胶，应用于刨花板、纤维板以及胶合板生产。相对于传统胶合板来讲具有一些优点。例如，在用低甲醛含量的酚醛胶为胶黏剂生产刨花板时，需将刨花的含水率干燥到1%~1.5%，而用白坚木抽提液只需将刨花干燥到5%~7%；只需7%~8%的甲醛量就可以达到完全固化，而用脲醛树脂作人造胶黏剂时，其甲醛量高于39%，且耐水性较差；用白坚木抽提液的胶黏剂生产的人造板抵抗水解能力比传统脲醛树脂要强，具有高的拉伸强度和静曲强度，其厚度的膨胀率很小。因此，用它生产的人造板特别适合于在高湿和高温的环境中使用。白坚木抽提液在东南亚、澳大利亚、新西兰、拉丁美洲等国家和地区得到应用。白坚木的抽提液作为人造板胶黏剂用的配方见表11-10。

表 11-10 白坚木抽提液作为生产人造板胶黏剂的配方

原 料	配比,质量份			
	胶合板	刨花板	纤维板	层压板
白坚木的抽提液	35.85	75.94	75.9	11.78
甲醛(37%)	—	—	—	40.43
尿素	—	—	—	2.78
苯酚	—	—	—	27.5
甲醇	—	—	—	14.7
NaOH(40%)	适量	0.90	0.90	0.25
面粉	10.75	—	—	—
缓冲剂	0.75	0.54	0.56	—
催化剂	8.25	13.28	10.6	—
水	44.4	9.34	9.67	2.56

11.4.4 单宁胶黏剂用于油松大片刨花板的制造^[13]

大片刨花板又称华夫板，是一种利用大片木质刨花制成的工程结构材料。它的结构均匀，具有良好的物理力学性能和耐久性，它之所以具有高强度主要是由于大刨花的木质纤维未遭到破坏。板坯由任意铺装的大片刨花组成，板在各方向上的强度相同，当大片刨花板根据需要定向铺装时，板材的强度在平行于纤维方向得到显著提高，而垂直于纤维方向则相应减小，这种板材为定向结构板。大

片刨花板、定向刨花板及复合板同属结构刨花板，板材无节子，也无其他木材的缺陷，易于切割和机械加工，是优良的建筑结构材料。

大片刨花板作为人造板工业中的后起之秀，以其较优的性价比在欧洲一些人造板工业发达的地区已有很广泛的应用，主要用于作为装饰、建筑和集装箱制造业等方面。在国内的生产正处于起步阶段，但发展前景非常看好。

油松大片刨花板的制造工艺过程：

制备刨花→测含水率→刨花干燥→测含水率→调胶施胶→手工铺装→预压→热压→放置 24 h→裁边→试件制作→测试。

施胶用的胶黏剂配方（质量份）：单宁胶黏剂 100 份，聚甲醛 8 份，脲素 10 份，NaOH 0.5 份，水 50 份，防水剂 1.0 份。

最佳制备工艺参数热压时间、热压温度、施胶量、防水剂用量等对大片刨花板的质量有较大的影响，通过试验得到最佳制备工艺参数的热压时间为 6 min、热压温度为 165 ℃、施胶量为 8%、防水剂用量为 1.0%；制备出的大片刨花板，其产品的物理力学指标平均值为：密度（SG）为 0.68 g/cm³，吸水厚度膨胀率（TS）为 7.8%，静曲强度（MOR）为 35.60 MPa，内结合强度（IB）为 0.54 MPa。单宁树脂大片刨花板与普通刨花板相比，产品的密度低，物理力学性能好，价格适宜，适用于室内外用材料的要求。

11.4.5 栲胶改性纤维板胶黏剂^[14,15,16]

栲胶生产工艺流程如下：

原料→净化→破碎→抽提→抽提液→过滤→净化→蒸发浓缩→干燥→成品包装。

栲胶原料的备料，包括净比、切断（破碎）、筛选等工序。根据原料品种的不同，粉碎度的要求亦不同，总之，通过破碎大部分细胞破裂，在下道抽提工序时可增大与水的接触面积，同时也缩短了原料中鞣质进入溶液扩散的过程。将净化、破碎、筛选后洁净的原料，用热水（最好是软化水）抽提，尽可能将原料中的单宁完全抽提出来，原料品种不同，工艺上采用的抽提温度也略有差异。宜

抽提的方法可采用常压也可采用加压抽提，可用半连续操作也可采用连续操作法。在抽提过程中用亚硫酸盐作助浸剂加入抽提罐组中，但用量必须适当。因为抽提液中含有一定数量的不溶物及沉淀，这些杂质的存在影响产品质量，可用物理净化法、化学净化法和人造单宁净化法除去抽提液中的不溶物和沉淀。通常所得到的抽提液浓度为2%~5%之间，而其中干物质的含量仅为10%以，为便于使用必须进一步蒸发浓缩除去水分。而栲胶是热敏性物料，要求减压蒸发，防止破坏单宁，一般将抽提液浓缩到18%~25%。得到的浓缩液可直接给用户使用，但运输不方便，贮存太久会发霉变质，故工厂大都采用喷雾干燥的方法，制成粉状栲胶，成品中水分含量不应超过6%~10%。

栲胶改性纤维板胶黏剂 通常生产纤维板用的酚醛树脂胶是由苯酚和甲醛经过缩聚反应制成的。由于苯酚价格昂贵，致使酚醛胶和纤维板成本高，用再生资源——栲胶来替代部分苯酚，改性酚醛胶，以缓解苯酚供货紧张、降低纤维板的成本、减轻环境污染程度是很有意义的。落叶松栲胶的主要成分是单宁。单宁在酸或碱的催化作用下，其分子内黄烷醇单元的A环与甲醛反应形成树脂。缩合单宁与甲醛的缩合物可用于刨花板、胶合板及层积木的胶黏剂。它与甲醛的反应速度快于苯酚，制胶条件难以控制。

配方（质量份）为：苯酚 50 份，栲胶 50 份，甲醛 17.5 份，(40%) NaOH 5.2 份。

制备方法 将熔化好的苯酚与一定比例的栲胶、水及氢氧化钠混合，加热至90℃，保温30 min后降温至40℃，加入一次甲醛。缓慢升温至90℃，再保温。至找到缩合终点，迅速降温至40℃，投入二次甲醛。搅拌20 min后放胶。

纤维板生产工艺条件 纤维浆料浓度1.8%，石蜡乳液浓度8%、施加量1.8%；硫酸铝浓度10%、施加量0.5%；胶液浓度8%，施加量2%。蒸汽压力2.0MPa；热压温度200℃；热压时间6.5 min。

试验证明，胶改性后生产的纤维板的静曲强度、吸水等级合格

率明显提高,综合等级合格率也有所提高,可以用作纤维板生产。

11.4.6 集装箱底板生产用的粉状落叶松单宁胶^[17,18]

集装箱底板是一种比较典型的结构用胶合板。集装箱的底板作为集装箱的主要承载配件,为确保其承运货物的安全性和必要的使用寿命,必须具有较高的初始强度、刚度、抗冲击性能和较好的耐环境老化性能。同时还需要选用耐老化性能较好的胶黏剂。

粉状落叶松单宁酚醛树脂胶黏剂(简称粉胶)是用落叶松树皮拷胶部分地替代苯酚,与甲醛等反应后经喷雾干燥制成的固体树脂胶黏剂,其固体树脂成分大于92%。该粉状胶具有较好的水溶性,可与水配成不同固体含量的黏性液体。粉状落叶松单宁酚醛胶与水按100:85的质量比配成液体胶黏剂用于生产竹木复合、克隆木材集装箱底板,可以解决胶合板热压鼓泡等缺陷,并可以缩短热压周期。用粉状落叶松单宁酚醛胶制成的集装箱底板的物理力学性能、耐海水老化性能及防虫性能均能满足集装箱底板的特殊要求。

(1) 竹片复合板

竹片复合单板涂胶用胶黏剂配比(质量份) 粉胶100份,水85份,防虫剂(贝西乐姆,有效成分辛硫磷,含量为20%)6份,面粉5~10份。

竹席、竹帘浸胶用胶黏剂配比(质量份) 粉胶100份,水200份,防虫剂3份。

制备方法 将一定量的温水(温度在400℃左右)放入搅拌桶内,按比例加入粉状单宁酚醛树脂胶黏剂,搅拌混合均匀,加入防虫剂搅拌均匀,然后加入适量面粉并混合均匀,使胶液黏度控制在1100~1600 mPa·s,用于单板涂胶。粉状单宁酚醛胶与水按上述比例混合均匀,并加入一定量的防虫剂后搅匀,用于竹席、竹帘浸胶。

单板涂胶量为300~330 g/m²(双面);竹席、竹帘浸胶量分别为400~450 g/m²和230~280 g/m²。竹席、竹帘浸胶后通过50~60℃的网带干燥机干燥至含水率<12%。按特定结构组坯,预压40 min,然后进行热压。热压分三个阶段进行:第一阶段的单位压力3.0~3.5 MPa,温度135~140℃,时间13~18 min;第二

阶段的单位压力 1.5~2.0 MPa, 温度 135~140 ℃, 时间 12~20 min; 第三阶段的单位压力 0.3~0.7 MPa, 温度 135 ℃, 时间 10~15 min。最后缓慢卸压、压板张开、出板。进板时热压板温度不低于 125 ℃, 压板闭合后迅速将压板温度升至 135~140 ℃。进入第三阶段后, 将进气阀门关闭、出气阀门打开, 让压板自然降温。热压周期为 50 min。

(2) 进口克隆木材旋切单板压制集装箱底板。

为满足无垫板装卸的要求, 在配胶过程中加入一定量的聚乙烯醇和面粉以改进胶黏剂的预压性能; 同时, 为进一步提高胶合板剪切破坏的木破率, 提高耐老化性能, 降低热压温度, 配胶时加入了少量的间苯二酚。具体工艺如下: 克隆单板, 厚度 1.65 mm, 含水率 8%~10%。胶液配比 (质量份), 粉胶 100 份, 水 85 份, 聚乙烯醇 4 份, 间苯二酚 2 份, 防虫剂 6 份, 面粉 5~10 份。

配制过程 先将聚乙烯醇溶于热水中配制成 10% 的溶液备用; 再将温水 49 份放入搅拌桶内, 加入间苯二酚 2 份; 搅拌至完全溶解后, 加入粉状胶 100 份搅拌, 并加入聚乙烯醇溶液 40 份, 搅拌均匀, 然后再加入防虫剂 6 份并搅拌, 最后加入适量面粉搅拌均匀。控制胶液黏度为 1100 mPa·s。

单板涂胶量, 300~350 g/m² (双面), 组坯并预压 40 min, 然后进行热压。热压工艺, 将压板升温至 125 ℃, 进板、闭合, 升温至 130~135 ℃, 在单位压力为 1.4~1.6 MPa 下热压 25~30 min 降压至 0.6~0.8 MPa, 保压 5 min, 降压至 0.3 MPa 左右, 排汽 5~10 min, 卸压。热压周期 40~45 min。

11.4.7 高温封堵剂用的单宁胶黏剂^[19]

我国拥有丰富的稠油资源, 现年产量已达 1200 多万吨, 居世界第 4 位。鉴于稠油的高黏度, 用注水等传统方法无法实施有效的开采。国内外常用蒸汽驱或蒸汽吞吐等方法降低稠油的黏度, 以利于开采。但在开采过程中, 由于油藏的不均质性和蒸汽与稠油密度之间的差异, 会出现蒸汽的重力超负现象, 致使原油采收率降低和开采成本升高。为了改善蒸汽采油的效果, 提高蒸汽注入的质量,

可用耐高温堵剂封堵油藏的高渗透层。

在现有的各种耐高温堵剂中，栲胶类堵剂是较为便宜的一种。Navratil^[20]等将黑荆树栲胶同甲醛混合，用含某些无机盐的水配成溶液，该溶液在 65~250℃ 下形成的凝胶可用于地层封堵。Navratil^[21]将磺化栲胶和苯酚（或间苯二酚）、甲醛（或多聚甲醛、糠醛）混合，制成另一种能耐 250℃ 高温的堵剂。1990 年马宝岐等人将栲胶同苯酚和甲醛反应后，再与交联剂 MnO_2 或 TCl_4 复配，可在 170~280℃ 条件下生成凝胶，这是国内较早的以水解类栲胶为原料制成的高温堵剂。1995 年刘成杰等人^[22]以改性栲胶 ST、阴离子型聚合物 PAK 为主剂，添加铝硅酸钠盐、苯酚、甲醛和重铬酸钾，通过低温（70℃）、高温二次交联制得冻胶型堵剂 PST，其最高使用温度可达 286℃，在胜利油田得到应用，获得良好的增产效果。但该堵剂的不足之处是：配方组成和成胶过程等较复杂、成本较高。马宝岐采用国产落叶松栲胶研制成能耐 300℃ 的高温堵剂进行了 30 口蒸汽吞吐井的现场试验，获得增油降水的良好效果。

高温封堵剂单宁胶黏剂原料及配比（质量份） 栲胶 6.0 份、酚醛树脂（PF）4.0 份，水 90 份。（落叶松栲胶由内蒙古牙克石木材加工栲胶联合厂提供，其成分按国家标准进行分析，结果为：水分 5.31%，单宁 59.31%，非单宁 35.38%，不溶物 3.82%，灰分 7.49%，沉淀物 4.96%）。用 NaOH 将 pH 值调到 10~11。配制液黏度为 20.5 mPa·s（20℃，用 NJ-1 型旋转黏度计测定）。

影响胶凝反应的因素：采用上述堵剂配方，在 200~330℃ 范围内进行试验。结果表明，随着反应温度的升高，胶凝反应时间缩短，反应速度加快，当温度高于 300℃ 后，胶凝时间不再缩短，若改变配方中任一组分的含量，胶凝时间均发生相应的变化。当栲胶浓度低于 2.5%、PF 混合物含量低于 2.1% 时均不能生成凝胶。当 $\text{pH} < 7$ 时栲胶的水溶性不好。 $\text{pH} > 11$ 时则胶凝时间将有所延长。根据不同油田地层条件（如井深、注气温度、注入量和地层水矿化度等）的要求，通过合理调整堵剂配制液的组成和 pH 值，可获得

良好的封堵效果。若向堵剂配制液中加入的原油量大于 10%，就不能生成凝胶，故认为该凝胶属选择性堵剂，亦即只封堵出水层，不封堵出油层，从而使其现场应用更为可靠。

凝胶的岩心封堵强度 (P) 凝胶在岩心中的突破压力值即为封堵强度 (P)，是评价凝胶性能的重要技术指标之一。采用上述配方，当在 200~290℃ 范围内进行试验时，温度的降低将导致凝胶 P 的降低，但在 1.365~1.560 MPa 之间变化，仍大于油田提出的 $P > 1.3$ MPa 指标要求。当温度低于 200℃ 时，其 P 值降低到 1.14 MPa 以下。在油田实际应用时， P 愈大意味着对油藏中高渗透层的封堵作用时间愈长。试验表明，该凝胶堵剂的 P 能满足油田现场的要求。

凝胶的岩心封堵率 (S) 凝胶的封堵率是评价封堵效果的关键指标。由试验可知，向堵剂配制液中加入 2%~4% 的膨润土，能使 S 和 P 均得以提高，但当加入量超过 4% 后，会在堵剂配制液中产生沉淀，不利于向地层注入。

凝胶的脱水率 (D) 凝胶在基本不改变外形的情况下，分离出其中所包含的一部分水称为脱水，这是凝胶老化的表现形式之一。脱水主要是由于堵剂配制液在形成具有网状结构的凝胶后，粒子之间的距离还不是最小的，在高温条件下由于粒子间进一步靠近和更完全地定向，使凝胶的骨架收缩，将一部分水从粒子间挤压出来所致。采用 300℃ 时生成的凝胶，进行脱水试验。当温度在 280℃、290℃、300℃ 时脱水率均为 0，当温度高于 300℃ 后出现脱水，其 D 值随温度升高而增大，310℃ 时为 3%，320℃ 时为 5%，330℃ 时达 10%，但凝胶外形基本良好，未发现破裂现象，故认为该凝胶堵剂在 300℃ 以下使用是稳定的。

凝胶的膨胀率 (V) 凝胶在水溶液中的膨胀过程主要有两个阶段：第一阶段是水分子很快进入凝胶中，与凝胶大分子相互作用形成溶剂化层，该阶段作用时间短，速度快；第二阶段是水分子对凝胶的渗透作用，并渗透到凝胶内部，所需时间较长。影响凝胶膨胀的因素较复杂，主要是水溶液的 pH 值、盐离子作用、温度和凝

胶的交联度等。由试验可知,在不同的介质中凝胶均发生不同程度的膨胀,其中以自来水的 V 为最小。在自来水、 HCl 水溶液、 NaOH 水溶液和 CaCl_2 水溶液等介质中,除 NaOH 水溶液能略微溶解凝胶外,其余介质对凝胶形体基本无影响,由此可认为该堵剂难以用化学方法解堵。因油田地层水中的矿化度较高,凝胶会发生膨胀,虽然对封堵油藏高渗透层有利,但却给解堵带来困难。因此,在油田应用时,要注意选准所堵层带,以免给油藏造成新的损害。

综上所述,堵剂配制液的黏度为 $20.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,泵入性良好。该凝胶堵剂在 300°C 以下具有良好的耐水性和抗酸、碱、盐能力,但不能进行解堵。其综合性能可满足蒸汽采稠油过程中封堵油藏高渗透层带的要求。

11.4.8 几种国外单宁胶的配方及制板工艺^[23]

(1) 新西兰的室外胶黏剂配方(质量份)

配方 1 单宁胶 100 份,聚甲醛 8 份,可可壳粉(填料) 375 份,水 150 份。充分搅拌后加入 10~15 份酚醛树脂。

配方 2 单宁胶 450 份,水 600 份,酚醛胶 161 份,聚甲醛 37.5 份,填料 125 份,聚醋酸乙烯酯 7 份,防虫剂 7 份。

胶的技术指标 固体含量 50%, $\text{pH}=4.2\sim4.8$,黏度 $1800\sim2800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,活性期 24 h。

制板工艺 单板含水率 3%~12%,双面涂胶量 450 g/m^2 ,冷压时间 10 min,压力 1400 Pa,陈放时间 15 min(开口) 3~4 h(闭口),热压温度 $125\sim135^\circ\text{C}$,热压时间 0.57 s。

(2) 澳大利亚利用南非树皮制胶的配方(质量份)

配方 单宁胶 100 份,水 90 份,固化剂 56 份。

胶的技术指标 胶的黏度 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,活性期 (25°C) 6~8 h。

制板工艺 单板含水率 5%~10%,单板涂胶量 $150\sim225 \text{ g/m}^2$,闭口陈放 15~60 min,预压温度 $120\sim130^\circ\text{C}$,压力 1~1.25 MPa(针叶材),1.2~1.6 MPa(阔叶材)

(3) 智利新“密月”胶(松树单宁胶黏剂)配方(质量份)^[24]

A 组分 50%亚硫酸化松树栲胶溶液 787 份, 水 222 份, 96%多聚甲醛粉末 90 份, 木粉(200 目) 40 份。

胶的技术指标 pH=4.5 活性期>5 h。

B 组分: 商品 PRF 树脂 680 份, 45% NaOH 330 分, 木粉(200 目) 15 份。pH=13.4, 生活力无限期。

智利“密月”胶用于木材和层压板的粘接。

参 考 文 献

- 1 张旭英, 苏良佳. 浅谈树皮单宁胶粘剂. 1992, 3: 37~40, 45
- 2 刘佳铭. 络合滴定黑荆栲胶中单宁含量的新方法. 林产化学与工业, 1997, 9, 17 (3): 63~66
- 3 Pizzi A. Wood Adhesives Chemistry And Technology. New York: Marcel Dekker, Inc. 1983
- 4 王锋, 赵临五, 曹葆卓等. 中国黑荆单宁与羟甲基反应动力学研究. 林产化学与工业, 1995, 9, 15 (3): 31~35
- 5 王锋, 赵临五, 曹葆卓等. 单宁胶用活性酚醛树脂交联剂的研究. 林产化学与工业, 1996, 3, 16 (1): 20~26
- 6 宋立江, 杜光伟, 狄莹等. 落叶松栲胶高度亚硫酸化改性及其产物应用性质的研究. 林产化学与工业, 1999, 12, 19 (4): 1~6
- 7 刘力, 卓红花, 何奇等. 落叶松树皮碱抽出物胶粘剂的研究. 林产工业, 2001, 28 (5): 14~17
- 8 郭远英编译. 单宁树脂胶的合成及特性. 甘轻纺科技, 1996, 4: 38~44
- 9 赵临五, 曹葆卓, 王锋. 林产化学与工业, 1994, 9, 14 (3): 21~28
- 10 赵临五, 曹葆卓, 王锋. 林产化学与工业, 1993, 13 (2): 113~119
- 11 黄伟成. 黑荆树单宁在刨花板和胶合板生产中的应用. 林产化工通讯, 1995, 2: 27~28
- 12 石锐译. 从白坚木中提取天然胶粘剂. 国外林业, 1992, 1: 43~46
- 13 高黎, 韩磊, 张天保等. 单宁树脂油松大片刨花板的研制. 木材加工机械, 2002, 5: 20~24
- 14 祝庆. 栲胶生产工艺. 适用技术市场, 1993, 7: 19
- 15 李伟明, 皮艳杰, 郑志方. 栲胶改性纤维板胶的研制及应用. 东北林业大学学报, 1995, 1, 23 (1): 131~134
- 16 王体科. 栲胶生产发展动向. 世界林业研究, 1997, 1: 36~42
- 17 孙丰文, 高宏, 关明杰等. 几种低成本改性酚醛胶及其胶合性能的研究. 林产工

- 业, 1999, 26 (3): 14~16, 20
- 18 孙丰文, 张齐生, 蒋身学. 粉状落叶松单宁胶在集装箱底板生产中的应用. 林业科技开发, 2002, 15 (1): 24~26
 - 19 马宝岐, 王小泉, 湛凡更等落叶松栲胶高温堵剂的性能研究. 林产化学与工业, 1997, 3, 17 (1): 1115
 - 20 Navratil M, et al. Method for Reducing the Permeability of Underground Strata During Secondary Recordary Oil. CA Patent, 1187404 (1985)
 - 21 Navratil M, et al. Compositions and Methods for Reducing the Permeability of Underground Strata. U. S. Patent, 4663367 (1987)
 - 22 刘成杰, 孙秀云, 隋文等. 复型热采堵剂 PST 的研究. 油田化学, 1995, 12 (2): 237~241
 - 23 张旭英, 苏良仨. 浅谈树皮单宁胶粘剂. 1992, 3: 37~40, 45
 - 24 周磊译. 智利松树单宁胶粘剂配方及工业化生产. 林产化工通讯, 1991, (3): 34~35

第 12 章 阿拉伯树胶、桃胶、紫胶胶黏剂

12.1 阿拉伯树胶胶黏剂

12.1.1 概述^[1]

阿拉伯胶 (Arabic gum) 也称金合欢树胶, 是一种热带野生刺槐科树上的天然流出胶液, 或其同类树的主杆及支杆上得到的胶质流出液, 由于多产于阿拉伯国家而得名。阿拉伯胶的应用首先从中国、印度、非洲和澳大利亚等一些国家开始, 至今已有几千年的历史。

阿拉伯胶主要由分子量较低的多糖和分子量高的阿拉伯胶糖蛋白 (GAGP) 组成。多糖中包括 D-半乳糖、L-阿拉伯糖、L-鼠李糖和 D-葡萄糖醛酸, 见表 12-1。多糖是以 1,3-糖苷键相连的半乳糖为主链的高度分枝的结构。支链中的阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖醛酸以 1,3-和 1,6-糖苷键与半乳糖相连。不同种的阿拉伯胶中蛋白质的氨基酸的组成不同。含量较高的氨基酸为羟脯氨酸、丝氨酸、脯氨酸、苏氨酸和亮氨酸。GAGP 的氨基酸组成及含量见表 12-2。GAGP 主链可能由周期性重复出现的结构单位组成, 每个结构单位含 10~12 个氨基酸残基。GAGP 的主链较长, 侧链很多。这些侧链沿着主链形成椭圆形结构, 整个分子形同藤条或树枝编织

表 12-1 阿拉伯胶的化学组成

组 成	阿拉伯糖	L-鼠李糖	D-半乳糖	D-葡萄糖醛酸	总糖量	蛋白质	其他
含量, 质量 分数/%	28.4	13.0	37.5	19.3	98.2	2.0	

表 12-2 阿拉伯糖蛋白 (GAGP) 的氨基酸的组成及含量

氨基酸	Hyp	Asp	Thr	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Val	Ile	Leu	Tyr	Phe	His
含量/%	36.9	1.6	8.8	19.4	1.9	6.8	6.4	1.3	0.8	0.4	6.4	0.3	0.9	7.1

的花环，所以称为“藤枝编花模型”，也有的称为缠绕的绳索状模型。无论叫什么模型，其要点是 GAGP 由重复的结构单位组成的，每个结构单位包括 4 个羟脯氨酸、2 个丝氨酸，苏氨酸、脯氨酸、甘氨酸和组氨酸各 1 个，共约 10~12 个氨基酸残基形成了主链，约 40 个单糖残基构成了侧链。蛋白质主链中，1/3 的氨基酸残基为羟脯氨酸，其中 12% 不发生糖果苷化，64% 发生寡糖化，24% 发生多糖化。多糖侧链沿着蛋白质主链的长轴形成缠绕的绳状结构，从而最大程度地形成分子内氢键。构成多糖侧链的单糖残基主要是半乳糖、阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖醛酸。由于阿拉伯胶是由葡萄糖醛酸和多糖形成的聚合物，分子量很大。据测定，重均分子量和数均分子量都为 1.8×10^5 。阿拉伯胶为白色至深红色硬、脆性粒状固体，相对密度 1.3~1.4。

尽管阿拉伯胶的分子量很大，但其溶解度却在各种多糖聚合物中居首位，是一种独特的亲水胶体。因为水溶性很好，随着温度增加，溶解性增加，可以配制出含 50%~55% 的阿拉伯胶的溶液。这一点与大多数胶质由于黏度高，浓度高于 5% 的溶液就不能再溶解胶质的性质相差较大。尽管阿拉伯胶水溶性极好，除非充分混合或搅拌，否则溶液中的小粒子会形成不溶的团块。这种不溶性是由团块外层溶于水并形成能降低水渗透作用的凝胶所致。为了防止这种现象的出现，在加水之前就将阿拉伯胶与其他粉状成分混合或在制水溶液之前将胶与己醇或丙三醇混合。高质量的胶质形成的水溶液无色无味。低质的胶粉会生成不愉快的气味和味道。阿拉伯胶还溶于甘油，不溶于有机溶剂，呈弱酸性，加水分解为乙醛糖酸。阿拉伯胶干燥后的胶膜脆性大。为了防止脆性，常用增塑剂甘油、乙二醇和聚乙二醇等改性。

阿拉伯胶虽然有极高的水溶性，但是其溶液不会非常的黏稠。5% 水溶液的黏度低于 5 mP·s，25% 水溶液的黏度约 80~140 mP·s，属典型的高浓度低黏度型的胶体。其他的胶在较低的浓度下（1%~5%）就能形成黏稠液。阿拉伯胶在 25℃ 很容易制备浓度高达 50% 的溶液，浓度达到 40%~50% 时可形成高黏度溶

液。这种高黏度溶液能使有大量不可溶物质存在时具有优良的稳定性和乳化性能。阿拉伯胶的黏度受树龄、环境因素、贮存条件和产品的物理状态的影响。这些因素造成的黏度变化幅度高达 50%。同时,该种胶能溶于给定量的水中或溶于较小体积的水中,然后再稀释到相同浓度得到的黏度不同。阿拉伯胶在浓度低于 40% 时呈现典型的牛顿流体特性。但是,浓度高于 40% 时溶液变成假塑性流体,且随剪切应力增加黏度降低。随着阿拉伯胶温度上升,其胶的溶液的相对黏度和密度均下降。其下降的程度随温度的升高而变小。阿拉伯胶黏度也会随 pH 值的升高而迅速升高。在 $\text{pH}=6.0$ 附近黏度达到最大,然后逐渐下降到 $\text{pH}=12$ 左右达到稳定。向阿拉伯胶液里添加电解质会使黏度下降,降低程度与阳离子体积的增加和电解质浓度的增量成比例。添加多种电解质将会产生叠加结果。

阿拉伯胶结构上带有酸性基团,其溶液自然也会呈酸性。通常阿拉伯胶溶液为微酸性,溶液的最大黏度约在 $\text{pH}=4.5\sim 5.5$,在 pH 值为 4~8 范围内变化对阿拉伯胶性状影响不大,具有酸性环境较稳定的特性。当 pH 值低于 3 时,结构上酸基的离子状态趋于减少,从而使溶解度下降,黏度也下降。

由于阿拉伯胶结构上带有部分蛋白质及结构外表的鼠李糖,使得阿拉伯胶具有非常良好的亲水亲油性,具有乳化性质,是非常好的天然水包油型乳化稳定剂。可以用于形成水包油型乳状液。而且这种乳状液对 pH 值和电解质都不敏感,因此不需要使用稳定剂。一般来说,鼠李糖含量高,含氮量高的胶体,其乳化稳定性更好。油的化学组成会影响该特性,阿拉伯胶在油水界面能形成膜。

阿拉伯胶还具有较好的热稳定性,一般性加热不会引起胶的性质的改变。但是长时间的高温加热会使胶体分子降解,导致乳化性能下降。

阿拉伯胶有较好的兼容性,能与大部分天然胶、淀粉、糖和蛋白质相互兼容。与少数其他的胶液相互溶解性较差,如海藻酸钠、明胶等。但在较低的 pH 值条件下,阿拉伯胶与明胶能形成凝聚状胶体。

12.1.2 制备

① 将从树上采到的粗胶按胶的形状和质量分级后加工。加工过程：将胶溶于水中，过滤澄清，然后进行杀菌处理，再经喷雾干燥制成细粉，最后过筛保证胶粉颗粒大小均匀。

② 制备阿拉伯树胶胶黏剂时，将阿拉伯树胶、甘油或乙二醇食盐、淀粉、水等按比例混合均匀、搅拌、溶解至透明后降温。

③ 阿拉伯胶水的制备方法 阿拉伯树胶 6.5 份，福美林 1.2 份，三氯化铝 3 份，水 100 份，将阿拉伯树胶研成粉末状，浸入水中，加入福美林。待全部溶解后，加入三氯化铝，充分搅拌，静置后将上面清液过滤，滤液即为无色透明无杂质的阿拉伯胶水。

12.1.3 应用

① 阿拉伯胶是食品工业中用途最广及用量最大的水溶性胶，广泛用于饮料、香精、巧克力、尖果仁、糖果、奶糖、胶姆糖、表面上光剂、果汁、可溶性肉粉、啤酒、人造奶油等方面的天然乳化剂、增稠剂、悬浮剂、胶黏剂、成膜剂、上光剂、水溶性膳食纤维等。还用于利用复凝聚法制备微型胶囊、毫微型胶囊等药剂方面。

② 邮票、信封上胶用阿拉伯树胶胶黏剂

配方一 阿拉伯树胶 100 份，氯化钠 2.5 份，甘油 2.0 份，淀粉 2.0 份，水 130 份。

配方二 阿拉伯胶 200 份，淀粉 100 份，糖 400 g，石炭酸 10 份，水 2000 份。

制备方法 先将阿拉伯树胶溶解于水中，再加淀粉、糖、石炭酸，混匀后煮沸数分钟，而后稀释至适当稠度即可装瓶。

性能及应用 该胶黏剂用于邮票、信封上胶用，具有较好的初黏性和粘接强度。

③ 商标上胶用阿拉伯树胶胶黏剂

原料及配比（质量份） 阿拉伯树胶 130 份，黄蓍树脂 30 份，甘油 4.0 份，百里酚 4 份，水 550 份。

制备方法 将阿拉伯树胶、黄蓍树脂、水混合后，搅拌，加热

溶解成均匀透明的液体，然后再加入甘油、百里酚搅拌均匀，降温出料。

性能及应用 该胶黏剂用于商标上胶，具有较好的初黏性和粘接强度。

④ 纸板胶黏剂

原料及配比（质量份） 阿拉伯树胶 2 份，硫酸铝 2 份，水 25 份。

制备方法 将 2 份阿拉伯胶浸入 5 ml 水中，加热制成浓溶液。另将 2 份硫酸铝溶于 20 ml 水中，搅拌，制成溶液，然后将硫酸铝溶液加入阿拉伯胶溶液中混合，即可成为一种强力胶黏剂。

性能及应用 该种胶黏剂可用于纸板与纸板、木材与木材、瓷器与瓷器、瓷器与玻璃的黏结。

⑤ 用阿拉伯胶制备 B 超乳剂 将液体石蜡 200 ml，阿拉伯胶 20 g，吐温-80 10 ml，苯甲酸钠 0.5 g，蒸馏水 80 ml 置于干燥乳钵中迅速定向研磨直至成浓稠乳白色即可。

⑥ 办公胶水

原料及配比（质量份） 阿拉伯胶 100 份，石炭酸 1 份，水 220 份。

制备方法 先将阿拉伯树胶于冷水中浸约 24 h，等胶变软后，移入锅内，隔水加热溶解，并不断搅拌，直至胶与水全部混合成为胶液。然后，将石炭酸滴入胶液，用滤布过滤后即得成品。

性能及应用 这种办公胶水造价低廉，可用于纸张的粘合。

⑦ 棒状封口胶

原料及配比（质量份） 白明胶 3 份，甘油 1 份，阿拉伯树胶 10 份，苯酚 0.5 份，黄蓍树胶 2 份，水 100 份。

制备方法 先用白明胶 1 倍量的水将白明胶浸润使软，静置 24~36 h 后，如已全部软溶，再加入阿拉伯树胶及黄蓍树胶、甘油和剩余的水分，然后置水浴上加热使之熔融，并不停地搅拌使其全部熔融以后，再将石炭酸徐徐滴入，同时再搅拌务使其全部混匀，此时并不除火，以使其蒸发少许水分。再用搅棒蘸一滴，滴于

玻璃上，如冷却后已确能凝固，即证明火力已够，将火除去，并将其中的胶状物趁热注入棒状的模型中，同时以冷水轮流浇绕使模型上的热为冷水所吸去，至全部冷却后，即可取出，用锡纸包装。

性能及应用 棒状封口胶是固体胶水，使用时只要将它先蘸水，再涂于欲加封物的封口上，即可加封。棒状封口胶使用便利，黏着力极强。棒状封口胶一般外包一层锡纸，外面再包以稍硬的纸。

⑧ 书簿装订胶

原料及配比（质量份） 白明胶 5 份，水合三氯乙醛 1 份，阿拉伯树胶 5 份，沸水 100 份。

制备方法 将水合三氯乙醛、明胶和阿拉伯树胶一起放入瓷质容器内，加以混合，注入沸水，静置一日。每隔一定时间就剧烈搅拌一次。

性能及应用 此胶在冬季寒冷的天气会变硬，如将贮器放入热水中，就能溶解，根据这个配方制成的胶，不仅用于粘合纸张或纸盒制品，且适合其他多种用途。

12.1.4 添加剂的作用

① 黄耆树脂 常用作胶黏剂和增黏剂。与阿拉伯树胶混用，可以增加粘接强度。

② 甘油 在阿拉伯树胶胶黏剂中甘油的作用是起增塑剂的作用，可以减缓干燥时间，防止阿拉伯树胶胶黏剂干燥成膜后发脆。乙二醇、D-葡萄糖、山梨糖醇可以代替甘油使用。

12.2 桃胶胶黏剂

12.2.1 概述^[2]

桃胶是从桃树、山桃、樱桃、李子、杏等果树皮因各种原因造成的表皮损伤而分泌出来的水不溶性物中提取出来的多糖类天然胶。我国有着十分丰富的桃胶资源，主要分布在我国东北南部和内蒙古以南地区，西至宁夏、甘肃、陕西、四川、云南，南至福建、广东、广西、海南等地。一棵成年桃树或李树年产桃胶状物为

300~1200 g，每亩果园年产桃胶状物约 25~55 kg。据此，我国每年产桃胶的量可达 $8 \times 10^{12} \sim 18 \times 10^{12}$ kg。这些优质的天然资源采收便利、贮藏容易、加工简便，具有极大的开发利用价值。

桃胶主要由半乳糖、鼠李糖、葡萄糖醛等成分所组成，其主要化学成分见表 12-3。

表 12-3 桃胶的主要化学成分

组成	L-鼠李糖	L-阿拉伯糖	D-半乳糖	D-木糖	D-葡萄糖	D-甘露糖
含量/%	2~2.5	40~50	28~35	11~14	7~8	0~1

常温下，桃胶能够缓慢地溶解在水溶液中，随着温度的升高，溶解速度加快，直至完全溶解。当冷却至室温时，仍能保持稳定状态，不凝胶，无沉淀。胶液的浓度增大，黏度也增大，且变化趋势是越来越明显。在酸性条件下，胶液有较大的黏度。黏度的变化在酸性条件下变化较快。pH 值为 2~3 时，黏度为 25~28 mP·s；pH 值为 5 时，黏度最大，高达 50 mP·s；当 pH 值继续升高，黏度变化基本上维持在 30~40 mP·s 的范围。温度对胶液的黏度也有影响，胶液的温度升高，黏度下降。桃胶的溶液是无色透明、口感黏稠、味淡。

12.2.2 制备^[3]

① 桃胶的采收 用小刀削取桃、李、杏、樱桃树树干上的胶汁分泌处，然后用一塑料袋或竹筒等盛装分泌出来的桃胶物，除去混杂在桃胶里的树皮、枝叶等杂物后，再作进一步加工处理。因为采收的桃胶是多种单糖的复杂聚合物，为了改变其性质，常用水解的方法使高分子降解为小分子。

② 桃胶的提取原理与工艺流程 桃胶的提取主要是利用原胶在稀碱和脱色剂、保护剂等条件下，将桃胶多种单糖的复杂聚合物水解成水溶性的桃胶，又根据桃胶不溶于一定浓度的乙醇的原理而沉淀分离达到提取的目的。提取的工艺流程为：原料→除杂→浸胀→清洗→磨胶→水解→脱色→中和→过滤→脱盐→真空浓缩→乙醇沉析→分离→真空干燥→粉碎→标准化处理→成品包装。水解温

度 80~95 ℃，浸提时间 15~30 min，浸提液 pH 值 9~11，料液比 1 : (1.5~2.0)。

在桃胶的制备过程中，水的用量与桃胶的质量有关。水与桃胶的比例增大，出胶量增大，但胶变稀，黏度下降，流动性太大，干燥速度也慢；反之，情况相反，从用途、成本、质量等方面综合考虑，一般水量为桃胶原料的 8~9 倍时，制得的桃胶的质量比较好。桃胶的质量还与水解的温度有关，温度过高，桃胶易结焦；温度过低，则水解时间延长，产品黏度高，一般水解温度 80~95 ℃ 较合适。桃胶的质量还与水解试剂的用量有关，常用 NaOH 作为水解试剂。NaOH 的量越多，水解越完全，流动性越好，黏合速度快，但是，pH 值过高，泡沫多，不易上胶，NaOH 的用量应为桃胶量的 15% 左右比较合适。在水解过程中常用次氯酸钠、过氧化氢和漂白粉作为脱色剂。实验证明，过氧化氢脱色效果好，脱色快，脱色较彻底。还对桃胶的高聚物有降解作用，30% H_2O_2 用量为桃胶量的 10% 左右比较合适，提取的产品为无色黏稠液体，加 0.1% 的硼砂作交联剂，可以提高胶的强度，加 0.2% 的乙醇能起消泡作用，加 0.2% 苯甲酸钠或 0.1%~0.2% 的甲醛或者 0.005% 的多菌防腐，经过这些助剂的加入使胶液性能稳定，使用方便。

12.2.3 应用^[4]

① 桃胶对人畜均无毒害作用，具有较高的医用、药用和食用价值。我国传统医学认为桃胶可以治石淋、血淋、痢疾、糖尿病等疾病。医用超声、超导剂。医药品的乳化剂、混悬剂、稳定剂、润滑剂如糖衣片的涂层及制作糕点、面包、乳制品、巧克力、泡泡糖等。

② 用作化妆品的稳定剂、增黏剂。

③ 用于木材、纸盒、信封和纸张及其制品的粘接。一般将桃胶以 2~3 倍的水溶解，再加入 1~2 份对硝基酚制得淡黄色的胶液即可。

④ 用于油墨、广告色、墨水、墨汁、涂料、印染工业保护胶体的助剂等。

⑤ 用于书画粘裱胶黏剂

原料及配比（质量份） 面粉 60～80 份、桃胶 4～8 份、盐（NaCl）2～4 份、明矾 $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 2～4 份、甘油 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 0.2～7 份，水适量。

制备方法 用水将桃胶溶解成适宜黏度的溶液后再将其他原料加入到该溶液中搅拌均匀，并适当加热。

性能及应用 这类胶黏剂黏度大，附着力强，糊裱后被粘物质表面有很强的作用力，粘裱好了的书画不受气候的影响，能长久地保持书画艺术品粘裱面的平整、美观、光亮。

⑥ 纸品胶黏剂

原料及配比（质量份） 桃胶 50 份，对硝基苯酚 1 份，水 150 份。

制备方法 将桃胶用水调至适当黏度后加入对硝基苯酚，充分搅拌，使其溶解混合，即得微黄色的胶液。

性能及应用 使用方法与一般胶合工艺相同。但应注意的是，对硝基苯酚有微毒，每次配制和使用完毕后洗手并将用具冲洗干净。

12.3 紫胶胶黏剂

12.3.1 概述^[5]

紫胶又称虫胶。是虫胶树上紫胶虫吸食和消化树汁后的分泌在树枝上凝结干燥的产物。世界上紫胶产量最大的国家是印度，泰国居第二位，我国也是紫胶生产大国，早在 1500 多年前晋代的张勃所著的《吴录》中就有紫胶的记载，只不过当时把紫胶称为赤胶。在我国古代，紫胶主要被用在医药、染料、涂漆等方面，也有用于胶黏剂方面的。

紫胶的主要成分是紫胶树脂，与紫胶树脂交结在一起的还有紫胶虫新陈代谢的其他产物如紫胶色素、紫胶蜡等。紫胶树脂是硬树脂和软树脂的混合物。用乙醚萃取时，不溶于乙醚的部分为硬树脂，约占 75%。溶于乙醚的部分为软树脂，约占 30%，是一种黏结物质，

相对分子质量 500。溶剂萃取法是分离紫胶树脂常用的方法。除乙醚外，可以用来萃取分离紫胶树脂的溶剂还有氯仿、三氯乙烯、乙酸乙酯、甲苯、丙酮等。紫胶树脂能溶于低碳醇及低级脂肪酸、醛、酮、胺溶剂中，也能在乙酸甲酯与乙二醇等体积组成的混合溶剂中溶解。不溶于酯、烃和卤代烃。紫胶树脂在稀溶液中呈分子状态，而在浓溶液中发生聚集作用，溶液黏度增大。用混合溶剂溶解，其黏度只有单独用乙醇溶解的一半。若用甲醇和丙酮(75:25)、乙醇和乙酸乙酯(60:40)、甲醇和丙酮(60:40)、乙醇和丙酮(40:60)等混合溶剂溶解可以得到黏度很低的紫胶树脂溶液。紫胶树脂易溶于碳酸钠、硼砂、氨水、吗啉等弱碱的水溶液中。碱性条件下水解得到复杂的酸类混合溶液，主要组成为紫胶桐酸，占紫胶树脂的 30%~40%，为无色针状结晶。由于紫胶桐酸含有三个羟基和一个游离的羧基，它易溶于热水、低级醇类。紫胶桐酸的密度 1.114 g/cm^3 (20 °C)，软化点 95 °C，熔点 110~101 °C。

紫胶桐酸的制法是将紫胶片或半成品胶粒用 5 mol/L 氢氧化钠溶液搅拌加热溶解，冷至室温后滤出杂质和紫胶蜡。静置，加入紫胶量 5% 的亚硫酸钠，继续静置，过滤紫胶桐酸钠沉淀物，然后用饱和碳酸钠溶液洗涤滤渣 2~3 次，将沉淀物溶于热水中，滤出不溶物。滤液冷却后，用稀硫酸酸化使紫胶桐酸析出，过滤，冷水洗涤沉淀物到无碳酸根离子，即得紫胶桐酸粗产品。再用 30% 乙醇溶液溶解，加热煮沸，趁热过滤，冷却，结晶析出再过滤，用水洗至无氯离子后干燥，即得紫胶桐酸，收率 15%~16%。必要时还可以用活性炭脱色精制。紫胶桐酸可以作胶黏剂使用。用邻苯二甲酸酐、甘油等改性的紫胶桐酸作为制造防弹玻璃的原料。紫胶色素有两种，一种溶于水，称为紫胶红色素，大紫胶树脂中占 2%~5%，另一种不溶于水，称为紫胶黄色素，含量约 0.1%。紫胶红色素是一些蒽醌衍生物。

紫胶红色素易溶于甲酸、乙酸、丙酮、苯、氯仿等溶剂中，不溶于醚、二氯甲烷、苯。对热稳定，180 °C 开始分解。易与蛋白质和铁离子反应生成紫色，与碱金属离子反应生成有色的沉淀。

紫胶黄色素不溶于水，而溶于乙醇、苯、乙醚、氯仿、乙酸等溶剂中且呈红色。溶于碱溶液中呈明显的紫色。在含碱的水溶液中可以为次氯酸盐漂白或用活性炭脱色。

紫胶蜡在紫胶中的含量为 5%~6%，在粒胶和片胶中为 4.5%~6%。若用酒精溶解，其溶解液含有 80% 的蜂蜡醇及其酯和蜂蜡酸、乙酸、油酸和棕榈酸的混浊合物。不溶的部分为紫胶蜡醇蜡酸酯 ($C_{32}H_{65}OCOOC_{31}H_{63}$ ，熔点 94℃) 和紫胶蜡酸 ($C_{31}H_{63}COOH$ ，熔点 96℃)。醇中主要是 C_{28} 醇，占 66.6%、 C_{30} 醇，占 21.0% 和 C_{22} 醇，占 9.0%，还有少量的 C_{34} 醇 (2.8%) 和 C_{26} 醇 (0.6%)。

紫胶树脂的重要力学性能是它的硬度和耐磨性。其膨胀系数在 46℃ 时发生陡变，从 100℃ 冷却至 46℃ 时会发生相当大的收缩，而低于这一温度时，收缩相当小。这一特性对涂料和胶黏剂的生产 and 研制具有很重要的意义。

紫胶树脂是一种典型的热塑性树脂，具有较低的软化点 (65~70℃) 和熔点 (77~90℃)。热膨胀系数大，流动性好。因而用它与橡胶混碾时，可利用辊机产生的热使之变软和熔化为流体，均匀的掺和到橡胶中。

紫胶树脂有较好的电性能，醇漆胶膜的体积电阻率 20℃ 时， $1.8 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ ，30℃ 时， $1.2 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ ，表面电阻率在湿度 20% 时为 $2.2 \times 10^{14} \Omega$ ，湿度 40% 时， $1.1 \times 10^{14} \Omega$ ，介电强度 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ，介电强度高，介电常数低，50Hz，30~90℃ 时，3.91~7.85。

紫胶树脂有较好的光性能，对紫外光线辐射具有稳定性。片胶在强紫外光线的影响下，其光电波长极限为 215~220 nm。紫胶树脂中含有游离的羟基、羧基、酯基和醛基等官能团，因而可以发生酯化、皂化、聚合等多种化学反应。可以与醇或酸反应生成酯。与醇的酯化反应速度随反应温度、醇的种类以及水的用量有关。在乙醇中，即使没有催化剂也会慢慢发生酯化反应，紫胶漆存放 1~2 年后慢慢失去快干性降低漆膜硬度，其原因就在如此。漂白胶发生

这种变化更快。若在紫胶漆中加入少量的无机酸或提高温度，酯化反应的温度可以大大提速。用碱与紫胶树脂作用，再用酸沉淀能生成一种软的不溶于水的酸性树脂。得率为原胶的 70%~80%，它没有干性，是胶黏剂的优良增黏剂。

紫胶树脂在很大的程度上在氧化还原剂的引发作用下，在其骨架上接上乙烯型单体，如乙酸乙烯酯、乙基丙烯酸酯、甲基异丁烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈等生成具有特殊性能的半合成涂料。原有的一OH、—COOH 保持不变。紫胶树脂能发生聚合作用，使树脂分子越来越大，黏度逐渐增加，流动性变差，热硬化时间缩短，熔点升高，颜色加深，热乙醇不溶物逐渐增加，最后变成在溶剂中不溶的三维网状结构的聚合物。少量的尿素对聚合反应可以起到加速剂的作用。尿素占树脂量的 11% 时，聚合反应时间最短。当尿素过多时聚合反应的时间又逐渐增长。当占据 32% 时，加热树脂不论多长的时间都不会聚合，此时，尿素又成了聚合的阻聚剂。用 0.3% 的尿素与紫胶树脂在 150℃ 下共熔聚合几分钟可以提高紫胶的软化点和耐热性能。随着尿素用量的增加其紫胶漆的抗水性能、抗磨性能、硬度、弹性和黏结强度都得到了改善。紫胶树脂聚合成硬块，通常称为结块。这种聚合结块的过程大致有三个阶段，第一阶段是紫胶树脂能熔化和溶解于酒精。第二阶段为紫胶树脂成为橡胶状而仍能溶于酒精。第三阶段是树脂逐渐失去在各种溶剂中的可溶性，分子变得更大，最后变成完全不溶于不起降解作用的溶剂。从第一阶段转化到第二阶段的时间叫热硬化时间，这时的聚合主要是树脂分子中羟基和另一个分子的羧基发生分子间的反应，通过半缩醛生成线型分子。从第二阶段到第三阶段是发生分子内的反应，通过羟基和羟基、羟基和羧基之间的醚化和酯化，由线型分子交联而生成网状结构。如果加热这些网状物，则在很大程度上失去塑性，生成了低分子的物质而变脆了。这种物质失去了利用的价值。但是，聚合过程是可逆的，聚合时放出水分，如果在某些条件下反把水加到聚合了的紫胶树脂分子中，又可以使聚合了的紫胶树脂解聚，重新获得可

溶性的和热可塑性的紫胶树脂。

12.3.2 紫胶的提取及制备

紫胶是一种由昆虫分泌的天然树脂。紫胶的产量、质量与寄生树有关，印度紫胶生产的寄生树种单一，我国也培育了多种优良的寄生树种。从寄生树上得到的紫胶虫的分泌物称为原胶，是生产紫胶的主要原料。紫胶的生产工艺为水洗→碱洗→中和→洗胶→压片→风干。水洗就是把原胶捣碎，用2倍于原胶质量的水浸渍6 h，浸出液呈紫红色，含大量的色素，滤液可供提取色素，是天然的食用染料。然后再经数次浸洗，直至浸出液无色为止。把胶粒风干。碱溶是将紫胶溶于碱，将不溶于碱的杂质除去。把风干的胶料盛于容器中，加入质量为原胶5~6倍的1%~2%的碳酸钠水溶液，加热并搅拌，直至全部溶解为止。然后趁热过滤，滤液为紫胶的碱溶液。将所得紫胶的碱溶液逐次加入盐酸，使溶液呈酸性。当有饴糖类的紫胶析出时，继续加酸直至不再有凝胶析出为止。这一过程可进一步把碱性杂质除去。将凝胶趁热拉伸成胶片，并在水中漂洗干净，以除去中和时带来的盐类等杂质。把洗净的紫胶放入水中煮开，这时紫胶熔成小团，用夹或者匙取出，在玻璃板上用玻璃瓶压展成片。风干胶片，紫胶呈现出较好的光泽。易鹏等人改进紫胶的加工方法，用酒精做溶剂，在室温下将紫胶直接加到未经处理的原胶中。溶剂与原胶之比为2.5:1。使原胶溶解8~10 h。如将原胶破碎成能通过10目筛的胶粒，则可使溶液胶时间缩短3~4 h。等到原胶中的树脂完全溶解后，用20目铜丝筛过滤，并用少量酒精洗涤滤渣2~3次，所得滤渣用于提取色素和蜡质。搅拌滤液，加入凝胶剂，静置1~2 h，从底部取出已凝集的橙色胶，用水漂洗，橙色胶变硬。对破碎胶块则继续用水漂洗，滤出黄色料状物，而后让其自然干燥到含水量小于2%即得产品。采用蒸馏法回收酒精。用四氯化碳萃取蜡质。从滤渣中提取紫胶色素。用该法得到的产品得率高，产品质量好，尤其是纯度较高，保持了紫胶树脂优良的自然特性，有利于紫胶的二次加工和改性利用。

美国、德国、日本、英国、俄罗斯等国家以粒胶和片胶为原料

再加工为改性紫胶。作为改性的物质有无机物，例如用磷酸和三氧化铬改性的紫胶底漆对各种金属和玻璃的黏附力都很强。用有机物，例如尿素、硫脲、邻苯二甲酸二丁酯、丙烯酸酯类等改性紫胶可以增强紫胶的附着力，改善涂膜的硬度，增强耐磨性能，防水性、耐热性能等。用天然树脂和合成树脂如松香、橡胶、酚醛树脂、脲醛树脂环氧树脂改性紫胶，可使涂膜坚硬、平滑、附着力强、有光泽、有韧性、耐热性、耐水性、耐酸碱性和耐溶剂性都大大增强。

12.3.3 紫胶的应用^[6,7]

紫胶树脂是一种多用途的天然树脂，广泛用在军工、电器、冶金、机械、医药、食品等方面。

将紫胶与乙醇、杂酚油等溶剂混合，并加入其他成分混合均匀即成为很好的胶黏剂。为了改进粘接性能，还可以加入氨水、松节油或萜烯醇等。下面介绍几种配方供参考。

① 用于金属与金属、金属与非金属、火柴头、钻石加工、大理石、象牙雕刻、X射线透视机滤光片、多种类砂轮、砂布以及漆刷的黏结。

配方 1 棕色紫胶片 50 份，杂酚油 5 份。

配方 2 橙色紫胶片 50 份，杂酚油 5 份，氨水 0.5 份，松节油 2 份。

配方 3 橙色紫胶片 50 份，杂酚油 5 份，萜烯醇 2 份。

配方 4 紫胶 350 份，碳酸钙 500 份，松香 350 份，蓖麻油 150 份。

按照上述配方制备的紫胶胶黏剂 有很强的粘接强度，粘接强度可达到 22.83 MPa。适用于金属与金属、金属与非金属的粘接，火柴头的粘接，用作火漆、清漆的原料，可用于钻石加工、大理石和象牙雕刻、X射线透视机滤光片黏结、多种类砂轮、砂布以及漆刷的黏结。

② 火漆胶黏剂

原料及配比（质量份） 松香 122.5 份，亚麻油 22.5 份，松节

油 15 份，紫胶片 20 份，各种色素适量。

制备方法 先将 62.5 份松香和 22.5 份亚麻油在锅中加热熔融，再加入 15 份松节油搅匀制得松脂。将松香 60 份，紫胶片 20 份置于瓷皿或铜器中（切不可用铁器，以防变质），加热至全部熔融后，缓缓将松脂 20 份加入，熄火，等其自行冷却，当冷却至适当温度时，使其凝结，等全部固结后即可取出。火漆的着色只须加入能溶于油脂的色料即可。普通应用的火漆的色料为红或黑 2 种，红色是加入色料银朱而成，黑色是加入色料灯煤而成，色料的需要量为火漆基本量的 $1/4$ 。

性能及应用 火漆胶黏剂常用于日用品及文具的胶黏、漆封，如防偷拆文件的漆封等方面。

③ 精密磁石切割用的热熔胶粉

原料及配比（质量份） 紫胶 30~50 份，松香 30~50 份，聚合松香 3~8 份，碳酸钙 2~5 份，硅油适量。

制备方法 先将轻质碳酸钙用硅油有机溶液进行表面处理，然后取已粉碎的松香、紫胶、聚合松香于混合器中，搅拌下加入经硅油表面处理的轻质碳酸钙，继续搅拌 1 h 后出料，粉碎，即得热熔胶粉。该胶粉可常温贮存，性能保持不变，使用方便。

④ 瓷面胶黏剂

原料及配比（质量份） 虫胶片 3 份，二氧化钛 1 份。

制备方法 将虫胶片熔融，加入适量的二氧化钛粉，充分混合，直至形成一种洁白均匀的泥状胶合物为止。然后倒入纸筒中，冷后即成为粉笔状的瓷胶棒。

性能及应用 其用法是将搪瓷破损处，用砂布擦拭，以除去铁锈，再用布擦去砂屑。然后加热破损处，用瓷棒涂擦，冷后用细砂布擦平即可。如能在上面再薄薄地涂上一层清漆或瓷漆，则会更光亮美观。

由于紫胶树脂的涂膜平滑、坚硬、透明、富有弹性、黏结力强、干燥迅速、耐磨、流动性好、光泽度好，所以被广泛用于钢铁、木器、建筑、船舶、航空、地图和翻砂模型的涂饰和涂层。还

用于绝缘纸、包装纸、卡片纸、封面纸等纸张的涂层。大量用于油墨的制造。用于复写纸、蜡纸、抛光剂、地板蜡、皮带油、水果蜡、瓶口封闭蜡、彩色蜡笔、化妆品、高级鞋油等方面的应用。

在军事工业方面，紫胶树脂主要用于军舰、飞机、枪炮、炮弹、雷管、引信管、火箭、火药、电器通讯设备、军械设备涂饰用的防护漆、胶黏剂、阻滞剂和绝缘材料等。

在橡胶制品中的应用，在炼胶的过程中掺入 10%~20% 的紫胶树脂可以改善橡胶制品的机械性能和工艺性能，增加强度、硬度、耐酸性、耐油性、减少收缩性。用紫胶树脂与天然橡胶掺和来合成丁苯橡胶和丁腈橡胶，可提高扩张力和抗撕裂性能。

用紫胶 1 份、酒精 5 份配制的酒精涂料流动性好，透明度高，所涂产品覆盖完整均匀，涂膜牢固，外观色浅光滑，抗腐蚀性能良好，粘接牢固，粘接力强，可以用于制绝缘板层、层合云母板、模制电绝缘件、变压器、高压电极、熔断器、把手、木制品的加工、日用电器等的绝缘、涂层方面。

在食品、医药方面，紫胶红色素的水溶液随 pH 值的不同能显示不同的颜色，如橘红色、葡萄色，所以，可以作饮料、糖果、肉类等食品的着色剂。紫胶树脂还可用作药片、糖果的包衣剂。

一种药物芳香型皮夹克油含紫草、五倍子、苦楝子、花椒、半夏及云南松针等中草药原料，用紫胶蜡、液状石蜡油及十二烷基硫酸钠作为加油剂，用紫胶色素作为补充的着色剂。中草药具有杀微生物及防腐防霉作用，对人安全无毒害，其中的一些成分是最佳鞣革鞣料，可补充因时间流逝丢失的鞣质，药中油脂和粒子使皮纤维富于延伸性，药膜耐折不裂脆，增强其耐磨性。本发明不但能保护皮革、增强其光泽度，而且能起到防霉、防蛀、延缓皮革老化、改善“松面”及补充减退色度的作用，擦用后芳香宜人。

参 考 文 献

- 1 吴奇，李雄彪. 阿拉伯胶研究进展及其应用. 北京农业大学学报, 1993, 7, 19 (3): 41~46

- 2 楼明, 桃树胶的性质研究. 广州食品工业科技, 1996, 12 (1): 17~18
- 3 刘晓庚, 徐刚. 桃胶提取研究. 粮油食品, 1998 (3): 23~27
- 4 郭红云, 叶洁. 桃胶粘合剂的研制. 化学与粘合, 1997, (2): 81~82
- 5 化工百科全书. 北京: 化学工业出版社, 1998. 第 19 卷 999~1006
- 6 李金元, 闫克显, 邵建生等. 信德紫胶虫片胶应用研究. 林产化学与工业, 1993, 13 (1): 71~76
- 7 林产化学工业手册 (下册). 北京: 中国林业出版社, 1981, 1047~1519

第 13 章 无机胶黏剂

13.1 概述

在人类社会发史中，胶黏剂的应用已有几千年历史。胶黏剂已成为胶合板、建筑、汽车、飞机、电机、包装、纤维等部门的构成要素。日前使用的胶黏剂大多数是有机高分子类型的胶黏剂，其加工性能较好的聚亚胺和聚苯并咪唑系列，在 200~400 ℃长期使用，也将导致粘接强度降低。在高温下经常使用的玻璃、陶瓷、金属等无机金属材料，其加工性能与有机高分子材料相比差得多，特别是陶瓷，加工性能更差。若想制造结构复杂的器件，不仅在技术上很困难，而且成本昂贵。假如用无机胶黏剂将无机材料黏结成结构复杂的器件，不仅能提高生产力，还能改善其机械性能。1980 年 12 月在秦始皇陵西侧出土的一组铜车马，在修复中发现，固定银件的是一种无机胶黏剂。20 世纪 40 年代以来，随着航空、航天技术的飞速发展，迫切需要具有耐高温性能的新型非金属材料，于是促进了无机胶黏剂的研究及其开发应用^[1,2]。

无机胶黏剂已列入美国化学文摘 (CA) 的关键词索引中，无机胶黏剂方面的报道文章不断增加，以日本木村馨为首的科学家就有关无机胶黏剂的研制发表了一系列综合性文章，系统地阐述了无机胶黏剂的分类、组成、固化反应及主要性能，并指出了其应用前景。1974 年前苏联出版了《无机胶黏剂》专著，并于 1986 年再版发行。1979 年我国首次在《科学实验》上发表无机胶黏剂的研制工作。20 世纪 80 年代，我国把胶黏剂作为精细化工的一个很重要的研究方向加以发展，并取得了显著成就。

一般来说，无机胶黏剂具有以下特点：①耐高温，无机胶黏剂本身可承受 1000 ℃左右或更高的温度；②抗老化性好；③收缩率

小；④脆性大，其弹性模量较有机胶黏剂高一个数量级，故无机胶黏剂粘接强度高，硬度大，而平面对接、搭接、冲击、剥离强度较低，改进的办法是使其形成无机大分子，如 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ， $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键，或在无机胶黏剂中引入有机改性组分；⑤抗水、耐酸碱性差。

目前我国研制成功的陶瓷胶黏剂是具有陶瓷结构的耐热无机胶黏剂，其固化剂一般为多晶复合体系。这种胶黏剂的主要特点是耐高温（达 $1000\sim 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），同时具有抗氧化、绝缘、耐腐蚀、耐磨损和趋硬等特点。

无机胶黏剂一般可分为低熔点玻璃、金属焊料、气干型胶黏剂、水固化型胶黏剂、反应型胶黏剂和牙科用水泥等六种类型，它们的性能分述如下。

（1）低熔点玻璃

玻璃焊料广泛用于真空技术中玻璃、陶瓷、金属的密封。在以 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 为基体的玻璃中加入 SiO_2 和 Al_2O_3 等成分可提高其耐水性。如 $100\sim 200$ 目 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ， $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ ， $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等粉末可制成糊状，也有不用 PbO 而以 ZnO 为主要成分的无铅低熔点玻璃。这些玻璃的软化温度为 $300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，焊接温度为 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，其耐热温度低于软化温度，焊接后进一步加热时，在玻璃中可析出 $0.02\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 微晶，可黏结耐高温的结晶型玻璃，用在彩电显像管上。

（2）金属焊料

$450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下低熔点焊料的代表是焊锡（ $\text{Pb}-\text{Sn}$ ），而银焊料（ $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Sn}$ ）可用于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的场合。能黏结玻璃或陶瓷的 $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Zn}-\text{Sb}$ 系列的焊药也在开发研究之中。

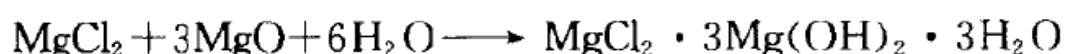
（3）空气干燥型

这类胶黏剂是指胶黏剂中的水分或其他溶剂在空气中自然挥发，从而固化形成粘接的一类胶黏剂。最具有代表性的当属俗称水玻璃的碱金属硅酸盐类胶黏剂，可表示为 $\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ ， M 代表钾、钠、锂等金属离子，这类胶黏剂因具有制造过程简单、使用方便、安全无毒等优点而广泛用于纸制品、包装材料、建筑材料等

领域。

(4) 水固化型

这类胶黏剂是指遇水后即发生化学反应并固化凝结的一类物质，广泛应用于建筑行业上。由于其应用领域的单一性及人们对其机理等的认识程度的逐渐深入等，目前，这类无机胶凝材料已自成体系。例如，氧化铝水泥、石膏等因生成水合物而固化，其中氧化铝水泥固化快，高温性能和耐腐蚀性能优异，在高温下发生烧结反应而形成粘接，可用在铸造模具上；镁水泥是因水合反应而快速固化的高强度水泥，在 200 ℃ 下失去结晶水。260 ℃ 时强度降至 50%，耐酸性和耐水性较差。



(5) 化学反应型

这类胶黏剂是指由胶料与水以外的物质加热时发生化学反应固化形成粘接的一类胶黏剂。固化温度可以是室温，也可以是 300 ℃ 以下的中低温，固化时间随固化温度的高低而有所不同，从几小时到几十小时不等。这类胶黏剂的显著特点是粘接强度高、耐热性好、耐水性好、操作性能好、可耐 800 ℃ 以上的高温条件等。通常由粘接剂、固化剂、骨材、必要的固化促进剂、分散剂和颜料等配制而成。固化剂有金属、金属氧化物、金属氢氧化物、硅氟化物、磷酸盐、硼酸盐等。骨材有氧化物、硅石、氧化锆、氧化镁等高温性良好的氧化物、碳化物、氮化物。反应型胶黏剂有三种类型：①单一型，即一种液体；②混合型，即使用前将两种液体混合；③固体粉末，使用时加水调成糊状。该类胶黏剂属无机胶黏剂中品种最多、成分最复杂的一类，主要包括硅酸盐类、磷酸盐类、胶体二氧化硅、胶体氧化铝、硅酸烷酯、齿科胶泥、碱性盐类、密陀僧胶泥等，其中有一些的粘接机理至今仍处在研究、探讨阶段。

(6) 牙科用水泥型胶黏剂

很久以来人们就使用的有代表性的牙科用水泥是磷酸锌水泥。ZnO-MgO 体系烧结粉末（通常 10 μm 以下）与磷酸混合几分钟即

可固化，其粘接主要不是依靠化学结合力，而是物理结合力，即机械嵌合力。

牙科用硅酸盐水泥是硅酸铝玻璃粉末和含铝离子、锌离子的磷酸混合数分钟即可固化。 H^+ 使玻璃往硅酸胶体中分散，使从玻璃溶出的 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 与磷酸反应而固化。它是一种磷酸盐胶黏剂和玻璃粉末组成的复合体。

13.2 反应型胶黏剂的组成^[3]

反应型胶黏剂的特点是耐热性、耐水性、耐久性好，易操作。主要有两大系列的胶黏剂。一是碱金属硅酸盐系胶黏剂，其一般式为 $M_2O \cdot nSiO_2$ (M: Li、Na、K)，M，n 是变量，这类胶黏剂便宜，可大量使用。固化剂是金属氧化物、金属氢氧化物、硅化物、硅氧化物、磷酸盐和硼酸盐。二是磷酸盐系胶黏剂，其一般式为 $XM_2O \cdot YP_2O_5$ ，M 为一价或二价的金属，X，Y 为变数。固化剂是金属氧化物、金属氢氧化物、硅酸盐和硼酸盐。表 13-1 和表 13-2列出了硅酸盐和磷酸盐胶黏剂及其固化剂。

表 13-1 硅酸盐胶黏剂及其固化剂

硅 酸 盐	分 子 式	硅 酸 盐 固 化 剂
硅酸锂	$Li_2O \cdot nSiO_2$	金属粉末 Zn 金属氧化物 $ZnO \cdot MgO \cdot CaO \cdot SrO \cdot Al_2O_3$ 金属氢氧化物 $ZnO \cdot Mg(OH)_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$
硅酸钠	$Na_2O \cdot nSiO_2$	硅氟化物 Na_2SiF_6, K_2SiF_6 硅化物 $CaO \cdot SiO \cdot FeSi, Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 磷酸盐 $AlPO_4, Al(H_2PO_4)_3, Mg(H_2PO_4)_2, Al(PO_3)_3, ZnO \cdot P_2O_5$
硅酸钾	$K_2O \cdot nSiO_2$	无机酸 H_3PO_4, H_3BO_3 硼酸盐 KBO_2, CaB_4O_7
硅酸季铵盐	$(H_4N)_2O \cdot nSiO_2$	有机化合物 $OHCCHO$ 等

硅酸盐胶黏剂的黏结性能是钠盐>钾盐>锂盐，而耐水性能是锂盐>钾盐>钠盐。

磷酸盐的粘接性能为铝盐>镁盐>钙盐>铜盐>锌盐，耐水性为钙盐、锌盐>镁盐>铝盐，粘接强度为铝盐>镁盐>钙盐。

表 13-2 磷酸盐胶黏剂及其固化剂

磷酸盐	分子式	磷酸盐固化剂
正磷酸盐	MH_2PO_4	金属氧化物 $\text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{SiO}_2$
	M_2HPO_4	金属氢氧化物 $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Al}(\text{OH})_3$
	M_3PO_4	
焦磷酸盐	$\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	硅酸盐 MgO, SiO_2
	$\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$	
三亚磷酸盐	$(\text{MPO}_3)_2$	硼酸盐 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
聚偏亚磷酸盐	$(\text{MPO}_3)_n$	金属盐类 $\text{AlCl}_3, \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{ZnSO}_4, \text{MgCO}_3$

反应型胶黏剂的骨材与胶黏剂、固化剂一起构成重要成分。添加骨材的目的是：①提高固化物的凝集力，降低固化时的收缩率，增加粘接强度；②添加耐热高强度的骨材可提高耐热粘接强度；③使被粘接物和胶黏剂的热膨胀系数一致，从而提高耐热粘接强度；④提高耐水性和耐酸性。在高温下，稳定的骨材有硅石、氧化铝、氧化锆、锆石、碳化钛和氮化硼等。

13.3 无机胶黏剂的应用

13.3.1 硅酸盐类胶黏剂

这类胶黏剂是以碱金属以及季铵、叔胺和胍等的硅酸盐为黏料，按实际情况需要适当加入固化剂和填料调和而成。其固化剂主要包括二氧化硅、氧化镁、氧化锌、氢氧化铝、氟硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等；填料的选取原则是加入该种填料后胶黏剂的线性膨胀系数与被粘物的线性膨胀系数基本一致，保证在高温下使用时不至于产生过大热应力而破坏粘接，此外就填料本身还应具有较高的机械强度、较好的耐热和耐水性，并能降低胶黏剂固化时的收缩率等性能，如氧化硅、氧化铝、莫来石、碳化硅、氮化硼和云母等。

这类胶黏剂粘接强度较高，耐热、耐水性能较好，但耐酸、碱性

能较差，可广泛用于金属、玻璃、陶瓷等多种材料的粘接。在水坝建造、公路修建、边坡加固、移沙固定及军事等方面也起到很大作用^[4]。

(1) 用于金属的轴套、玻璃、陶瓷耐火材料和保温材料等制品的粘接

原料及配比（质量份） 1.38g/cm³ 中性水玻璃 100 份，320 目石英粉 3 份，320 目氧化锆 2 份。

制备方法 将作为固化剂的 320 目石英粉（氧化硅）预先在 700~800℃下脱水 1 h，与作为填料的 320 目氧化锆按 3:2 的比例混匀，再和作为黏料的 1.38g/cm³ 中性水玻璃调和在一起，即成一种硅酸盐类胶黏剂。

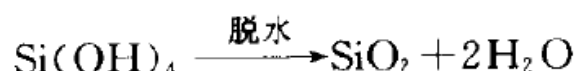
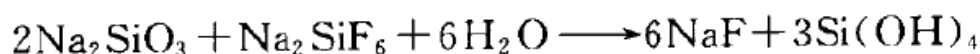
性能及应用 该胶黏剂可用于金属的轴套的粘接以及玻璃、陶瓷耐火材料和保温材料等制品的粘接。为避免固化时水分蒸发过快而产生大量气孔降低粘接强度乃至粘接失败，粘接时，胶黏剂涂在被粘接件上后，先在室温下自然干燥 24 h，然后再缓慢升温至 400℃并保持一段时间，这样粘接的效果最好。当用于陶瓷制品的粘接时其拉伸强度可达 1.96~2.94 MPa。

(2) 水玻璃胶黏剂

原料及配比（质量份） 1.38g/cm³ 水玻璃 100 份，氟硅酸钠 2 份，填料 5 份。

制备方法 将硅酸钠盐溶于水中配成 1.38g/cm³ 水玻璃，向该溶液中加入氟硅酸钠、填料等添加剂和固化剂，搅拌均匀即可。

性能及应用 氟硅酸钠是常用的固化剂，加速固化，反应式是：



硅酸钠中的硅酸根之间相互结合形成链状和网状结构，使硅酸盐具有较强的黏结能力，可以用于陶瓷、玻璃等的黏结。

(3) 泡沫玻璃专用硅酸盐类胶黏剂^[5]

泡沫玻璃是无机材料，具有不燃烧、无腐蚀等优异特点，常作为一种高效隔热保温材料使用。虽然它本身的结构直接影响着保温效果，然而作为与它配套的胶黏剂也将间接地影响保温效果。以硅酸盐为主体的无机胶黏剂和钢板、泡沫玻璃均具有良好的粘接力、优良的防水性、不燃烧、无腐蚀性、耐热性、室温固化等性能，可以用于泡沫玻璃的黏结。

原料及配比 非金属氧化物 B 90~110 份，硅酸盐 A 30~50 份，固化剂 0.3~0.5 份，硅酸盐 C 33~50 份，稀释剂 8~15 份。

制备方法 将非金属氧化物 B，硅酸盐 A，固化剂，硅酸盐 C，稀释剂按配比在一定的温度条件下混合，搅拌均匀。

性能及应用 首先，物料中的硅酸盐和固化剂两者在水中都发生水解作用，生成硅酸凝胶，硅酸凝胶具有粘接性能，即将各个单独的填料粒子粘接起来，随后，硅酸凝胶将发生去水作用并转变成非金属氧化物。固化剂水解生成的酸和硅酸盐水解生成的碱同时发生中和，从而使物料中的碱度下降，促使硅酸凝胶不断地生成。最后，脱水缩聚形成非金属氧化物的空间网状结构将进一步把填料颗粒裹成一个紧密的、坚硬的整体而完成胶黏作用。

对胶黏剂性能的影响因素如下。

① 非金属氧化物。将少量的非金属氧化物 A 分散于胶黏剂中会产生明显的假塑性效应，即黏度会随着剪切速率的增加而减小，而且这种黏度的变化与时间无关。实验表明，适量加入非金属氧化物 A 可使胶黏剂适合涂刷，且能增加胶黏剂的胶接强度。非金属氧化物 B 作为填料使胶黏剂具有良好的性能，且使其价格较低。

② 硅铝酸盐的影响。此种添加剂具有很强的吸附性和触变性，可以提高胶层中胶黏剂对外加剪切的抵抗能力，从而提高了胶黏剂的剪切强度。

③ 硫酸盐的影响。硫酸盐能提高胶黏剂的抗渗性能，但将使胶黏剂的粘接强度减小。

④ 硅酸盐的影响。硅酸盐 A 作为填料，可提高粘接强度，提高其耐水性。硅酸盐 B 一旦遇水可以吸收一部分水使金属免受腐

蚀。硅酸盐 C 是胶黏剂不可缺少的材料，此胶作为胶黏剂的 B 组分的主要材料，与 A 组分中的固化剂有一基本配比。加入硅酸盐 D 虽然粘接强度有所提高，但其价格较高。

⑤ 固化剂的影响。硅酸盐系固化剂水解生成的酸与硅酸盐 C 中的金属氧化物反应，促使胶黏剂硬化。加入此料量越多，固化时间越短，但会影响施工，然而制成的胶黏剂耐水性却越好。

该胶黏剂具有不燃烧、无腐蚀、粘接力良好、防水、耐热、耐冷、室温固化、易于露天施工且价格较低、原料易解决等特点。胶黏剂还可通过 A、B 组分中部分原料配比的调整改变胶黏剂的黏度及固化时间，以适合不同施工要求。该胶黏剂以硅酸盐为主体，既可缓蚀，又可防止弱酸腐蚀。

(4) 硅酸钠防水剂

原料及配比（质量份） 重铬酸钾 1 份、硫酸铜 1 份、硫酸亚铁 1 份、钾铬矾（硫酸铬钾）1 份、明矾（硫酸铝钾）1 份、水玻璃（泡花碱） $1.45\sim 1.62\text{ g/cm}^3$ ，400 份、水 60 份。

制备方法 将水加热至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，将前 5 种按比例称好的药品加入，继续加热搅拌至全部溶解，待溶液冷却至 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，投入水玻璃，随投随搅，直到颜色一致，大约 0.5 h 内即成防水剂。

性能及应用 可在水池、地下室及地下、地面工程渗水修补中使用，凡在保证施工质量的前提下，按规定操作的工程效果均好，配方可自行调制。

(5) 高弹性屋顶防漏涂料

原料及配比（质量份） ①废聚苯乙烯泡沫塑料 25~36 份，松香 5~16 份，乙酸乙酯 10~15 份，甲苯 15~25 份，200 号溶剂油 15~25 份。② 基料 78~85 份，硅酸钠 4~10 份，钛白粉 4~8 份，立德粉 4~8 份，滑石粉 4~8 份，环氧树脂 4~6 份，烷基酚聚氧乙烯醚 0.5~1.0 份。

制备方法 将废聚苯乙烯塑料洗净晒干后粉碎加入反应器中，然后按比量加入松香、乙酸乙酯、甲苯、200 号溶剂油及甲苯二异氰酸酯，升温至 $40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，不断搅拌下反应 2~4 h，至泡沫塑料

充分溶解后即可降温出料，即为成品，作为防漏剂的基料。然后，取基料、硅酸钠、钛白粉、立德粉、滑石粉、环氧树脂、烷基酚聚氧乙烯醚混合均匀即为屋顶防漏剂。

性能及应用 本产品以废聚苯乙烯泡沫塑料经改性后作为基料，用此基料制成的屋顶防漏剂可作为一种防水装饰涂料。黏结强度大，防漏效果好。

(6) 无机商标胶黏剂^[6]

原料及配比 (质量份)

配方一 水玻璃 100 份，改性剂 A (工业纯) 0.3 份，增黏剂 A (化学纯) 0.05 份，增黏剂 B (化学纯) 19 份。

配方二 水玻璃 100 份，改性剂 (工业纯) 0.3 份，增黏剂 A 0.05 份，增水剂 B (化学纯) 5 份。

配方三 配方一制成的胶黏剂 100 份，复合剂 A 或 B (工业纯) 20 份。

制备方法

① 按配方一组成，在 500 ml 烧杯中加入水玻璃和增黏剂 B，在搅拌下加热至沸浓缩，直到 $1.42 \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$ 时，再加入改性剂 A (预先用水制成糊状)。搅拌 5 min，再加入增黏剂 A (加水成糊状)，搅拌 10 min，取下冷至室温，倒入带盖容器中保存。

② 基本上同配方一的制备方法。在此基础上，加入增水剂 B，搅拌 5 min，取下冷却至室温，装入带盖容器中贮存。

③ 取复合剂 A 或 B，加 40℃ 水 20 ml。不断搅拌成糊状，再加入配方一制成的胶黏剂，搅拌 10 min 后，装入带盖容器中保存。

性能及应用 取各种商标标签，分别涂商标胶黏剂，再分别贴到各种玻璃瓶上，观察干燥速度和粘接强度。

① **干燥时间缩短** 配方一制成的胶黏剂不到 1 min，手推不移位，3 min 后干燥。配方二制成的胶黏剂，3 min 后不移位，10 min 后干燥。

② **胶黏剂** 配方一制成的胶黏剂，3 min 后全粘，标签破坏。配方二和配方三制成的胶黏剂，10 min 后全粘，标签破坏。

③ 流动性 配方一制成的胶黏剂干燥太快，手涂时间紧张。配方二和配方三制成的胶黏剂手涂使用合适。根据贴标机型号不同、转速不同，可分别调配配方二和配方三胶黏剂中各组分比例。

④ 改性剂 A 的加入量不足 0.2% 时，配方一制成的胶黏剂流动性太大，高于 0.6%，稠度太大。

⑤ 增水剂 B 加入量不足 3% 时，等于没加，高于 10% 时，干燥速度明显下降。对粘接性影响不明显。

⑥ 复合剂加入量增大，干燥速度变慢，流动性也变小，超过 50% 就没有流动性了。

⑦ 碱金属硅酸盐 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) 胶黏剂适用于纸品粘接，可选用 $1.41 \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$ ，模数 (n) $3.2 \sim 3.4$ 为好。

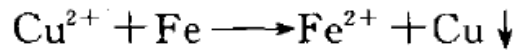
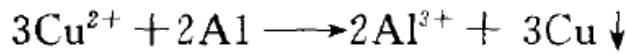
硅酸钠盐常用于纸箱的生产，由于易返潮，影响纸箱的外观，现多为合成胶黏剂代替。

13.3.2 磷酸盐类胶黏剂

磷酸盐类胶黏剂是以浓缩磷酸为黏料的一类胶黏剂，主要有硅酸盐-磷酸、酸式磷酸盐、氧化物-磷酸盐等众多的品种。可用于粘接金属、陶瓷和玻璃等众多材质。它们与硅酸盐类胶黏剂相比，具有耐水性更好、固化收缩率更小、高温强度较大以及可在较低温度下固化等优点。其中氧化铜-磷酸盐胶黏剂是开发最早应用最广的无机胶黏剂之一。据考证，秦俑博物馆中出土的秦代大型彩绘铜车马的制造中，就已使用了磷酸盐无机胶黏剂。分析出土的铜车马部分银件连接处的白色块状物，发现其成分与现代的磷酸盐胶黏剂基本相同。而现代的氧化铜-磷酸胶黏剂应用最广泛的领域是耐高温材料的粘接上。其中添加一些高熔点的氧化物如氧化铝和氧化锆等所组成的配方，可耐 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 的高温，这是其他任何有机胶黏剂所无法达到的^[7~9]。

磷酸-氧化铜无机胶黏剂对单纯平面的粘接强度低，因为其性脆，承受冲击载荷的性能较差，但对套接、槽接结构可达到很高的粘接强度。之所以能获得高强度，是由于化学、物理、机械三方面综合作用的结果^[10]。

化学作用 磷酸组分和氧化铜组分部分地起反应，生成含有 Cu^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 等离子的液体。将此胶液涂于被粘金属表面上，等于把金属工件浸于含有 Cu^{2+} 的磷酸水溶液中。若金属工件（如铁、铝等）的电位较高，则在金属表面发生离子的取代反应：



反应结果金属表面部分溶解，同时产生金属铜的沉积，使金属表面紧密结合，随着胶黏剂的逐渐凝固，黏度不断增大。如表面没有这种取代反应（如粘接铜件或有表面膜的铝件）会使粘接强度减低，但经过灼烧处理后，使表面产生氧化铜层，胶黏剂与工件有氧化铜“桥梁”，两者便能紧密结合，同样提高了工件的粘接强度。对于铝件，用磷酸擦洗工件的粘接面，使铝件表面形成磷酸铝膜，粘接强度便增加了。这一结论可由胶黏剂的粉末图中得到印证：在粉末图中出现清晰的、分立的 $\text{CuHPO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ 衍射线和从磷酸盐的结构化学数据来看，物相存在氢键体系，通过氢键力和离子键力把 Cu^{2+} 和水分子等结合在一起形成彼此穿插的连续分布物相，它具有一定的硬度和固结力。而 CuO 则是分立分布的物相，作为磷酸氢盐生长的基础，形成一个呈星芒状的集合体，互相穿插，将整个胶黏剂固结起来。

物理作用及机械作用 胶黏剂表面分子间的吸附力起到粘接作用。此外，胶黏剂在凝固硬化过程中，由于反应内部产生大量的气泡，在固化过程中胶黏剂体积略有膨胀，对槽接、套接件起到一定的固化作用；除化学、物理作用外，机械作用也较大，为了获得较高的粘接强度，必须选用一定的粘接结构（如槽接、套接），选择非常粗糙的粘接表面（粗糙的粘接表面，增加了实际的粘接表面积），即增加了金属对胶体的附着力。粘接件表面不平的凸凹部分起到加强“键”的作用，使表面邻接部分相互卡住，强度增加。

总之，在实际应用中，若能充分利用粘接过程中的化学、物理、机械的综合作用，可获得非常满意的粘接效果。

(1) 用于金属材料粘接的胶黏剂

原料及配比 磷酸 100 ml, 氢氧化铝 5~10 份, 氧化铜 1 份。

制备方法 向 100 ml 磷酸中加入 5~10 份作为缓冲剂的氢氧化铝, 具体加入量要视使用时室温及氢氧化铝质量而定, 一般当室温为 20 ℃时可加入 8 g, 置烧杯中不断搅拌, 并加热至 260 ℃, 冷却后即为黏料。作为固化剂的氧化铜是由可溶性铜盐与碱反应制得, 再经 920 ℃左右的高温处理, 过 200 目筛。粘接时将浓缩磷酸与特制氧化铜调和在一起, 涂在被粘物上, 固化后即达到粘接的目的。被粘物件可承受 1000 ℃以上的高温, 如连接方式为套接或槽接时, 剪切强度一般可达 70~80 MPa 或更高。

性能与应用 该类胶黏剂现已广泛用于工具和机械设备的制造和维修、兵器生产、仪表元件、钻探等各类金属粘接中。用在机械加工业上各种刀具与刀体、小砂轮与砂轮轴、研磨器的油石与研磨棒、量具的测头与测杆的粘接; 石油仪表中要求有一定强度、耐高温性、绝缘性和密封性的蒸发棒头部的粘接; 布氏硬度计压头上金刚石的粘接以及整流器元件、瓶罐、高压电磁管的密封等诸多方面上已取得相当满意的应用效果。

(2) 高热稳定性和高粘接强度的金属胶黏剂

原料及配比 (质量份) H_3PO_4 37.25 ~ 40.35, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 16.6~18.5, Cr_2O_3 2.5~3.5, Al_2O_3 15.5~19.4; 甲醛 1.5~2.0; Na_2SO_4 0.15~0.25, MgO 1~2, 其余的是 SiO_2 。

制备方法 将 H_3PO_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、甲醛、 Na_2SO_4 、 SiO_2 混合成均匀的溶液, 往胶黏剂中添加 1~2 份的 MgO 搅拌均匀即可。

性能及应用 该胶黏剂具有粘接能力强、高热稳定性和高粘接强度的特性, 广泛用作工具、机械设备、兵器、仪表元件、钻探、刀具与刀体、小砂轮与砂轮轴、研磨器的油石与研磨棒、量具的测头与测杆黏结^[11]。

(3) 复合磷硅酸盐无机胶黏剂^[12]

原料及配比 (质量份) 改性碱金属硅酸盐 100 份, 改性氧化

镁 64.5 份，三聚磷酸盐 47.8 份，过 200 目分样筛的石英砂 50.3 份。

制备方法 在一定量的改性 MgO 基材中分别加入定量固化剂和填料，混合均匀后加入数滴黏料进行调胶，不断搅拌即可初步成胶。为了提高胶的耐水性和加快固化速度，可以在上述胶中加入几滴改性磷酸溶液。

性能及应用 将调好的胶分别对玻璃、铝、碳钢等进行粘接试验，初步证明粘接效果较好。该胶对 45[#] 碳钢试件（未进行表面处理）的粘接强度大。耐水性能较好，适应于高温高湿的环境中使用。

(4) 改性氧化铜-磷酸无机胶黏剂^[13,14]

原料及配比（质量份） 氧化铜，85%的磷酸 100 ml，氢氧化铝 5 份，SiO₂、CaO、MgO、P₂O₅ 各适量。

制备方法

① **氧化铜的制备** 用铜盐经碱处理所得氧化铜在 980~1000 °C 下灼烧 1 h，过 320 目筛网所得氧化铜粉为甲组分。

② **结合剂的制备** 100 ml 85% 的磷酸和 5 g 氢氧化铝，经 220 °C 加热处理，即为乙组分。

③ **第三组分的制备** 将化学纯 SiO₂、CaO、MgO、P₂O₅ 等按一定比例混合，经高温处理后，粉碎过 320 目筛网。

按上述方法制得的第三组分与一定比例的甲、乙组分混合即得改性的氧化铜-磷酸无机胶黏剂。

性能及应用

① **固化温度** 由室温缓慢升至 60 °C，恒温 4 h，再逐渐冷却到室温。

② **测试方法** a. 经平面搭接处理的粘接件（扁铁）在 LG-500 型拉伸测试机上进行拉伸剪切力测定（拉伸速度为 50 mm/min），由粘接面积计算出剪切强度。b. 物相分析采用 Y-2A 型衍射仪。c. 有关组分的酸碱性测定用 Model-827 型 pH 计。

研究表明，加入第三组分所得改性胶黏剂，可使粘接件的剪切强度大为提高。当不含第三组分时，所得平面搭接剪切强度为

5.81MPa。当加入 11.8%（摩尔）的第三组分，所得改性胶黏剂与完全不加第三组分的胶黏剂相比，其剪切强度平均增加了 1.08 MPa。当第三组分增加到 21.7%，其剪切强度比改性前平均提高了 3.14 MPa（相当于提高 54%）。当第三组分增加到 28.8%，剪切强度继续提高，达到一个最大值，比未改性的胶黏剂剪切强度平均增加 7.64 MPa（即平均提高了 132%）。再继续加入第三组分，

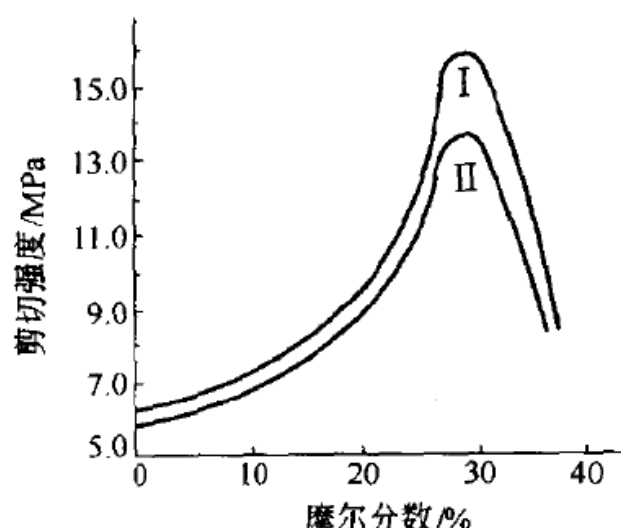


图 13-1 第三组分对剪切强度的影响
曲线 I —最佳值；曲线 II —平均值

剪切强度不但没有提高，反而下降。如图 13-1 所示：随着第三组分加入量逐步增加，固化速度也加快。这可能是由于碱性较强的氧化钙、氧化镁增加，而碱性相对较弱的氧化铜减少所致。由于固化速度加快，缩短了可粘接时间，同时固化过程中产生的水分来不及蒸发，容易包含在黏结物内形成气孔，使强度降低，粘接效果变差。

所以第三组分加入量不可过多。

氧化铜的灼烧温度对粘接性能也有较大的影响。在加入第三组分的同时，在 CuO 的分解温度 1026℃ 以下，适当提高氧化铜的灼烧温度，有利于粘接强度的提高。当氧化铜在 1000℃ 灼烧、钝化 1h，其平均强度为 11.66 MPa，随着温度下降，粘接强度降低，到 900℃ 平均强度仅 4.31 MPa。

研究证明：在 CuO-H₃PO₄ 体系中加入第三组分，相对减少 CuO 的用量，在适当的配比下，粘接碳钢的拉剪强度可提高 1.3 倍以上，CuO 用量可节省 37%。氧化铜经高温钝化，可减缓反应速度，提供了充裕的粘接时间，保证了较好的粘接质量。

参 考 文 献

- 1 田建中，金日镇，辛雨源. 无机粘合剂发展概况. 精细化工, 1989, 16 (3): 15~18

- 2 矫彩山, 王正平, 张伟君. 很有发展前途的无机粘合剂. 化学与粘合, 1999, 4: 202~203
- 3 贺孝先. YW-I 无机胶性能及其影响粘接强度的因素分析. 粘接, 1992, 13 (5): 25~28
- 4 赵希英, 贺孝先, 王时越等. 硅酸盐无机粘合剂与胶结土壤抗压强度关系的研究. 昆明理工大学学报, 2001, 26 (3): 114~118
- 5 李力耘, 蔡光昕, 刘征. 泡沫玻璃专用无机粘合剂的研制. 中国粘合剂, 1995, 2 (4): 34~37
- 6 王学琳, 孙淑萍. WS 型无机商标粘合剂的研制. 化学与粘合, 1991, (2): 81
- 7 邵金, 毛绍兰, 高金堂. 耐高温粘合剂的研究发展概况. 中国粘合剂, 1999, 7 (6): 25~30
- 8 任希雷译. 耐热无机结合剂. 国外耐火材料, 1994, (2): 59~60
- 9 钟克煌, 李中怡. 新型氧化铜无机粘合剂研究. 化学与粘合, 1989, (2): 77~79
- 10 徐秀梅, 吴限, 张松年. 磷酸-氧化铜无机粘合剂的粘接机理及在生产实践中的应用. 辽宁化工, 2002, 31 (10): 442~444
- 11 王秀英, 张爱利. 粘合剂在设备制造与维修中的应用. 航天工艺, 1993, (4): 4446
- 12 汪学明. 复合磷硅酸盐无机粘合剂的研制. 贵州工学院学报, 1993, 22 (2): 3441
- 13 刘新锦, 安丽思, 徐佩兰. 改性氧化铜-磷酸无机粘合剂的研究. 粘接, 1990, 11 (6): 12~14
- 14 王云, 张尧, 辜同. 高强度耐温胶及其应用工艺. 浙江化工, 2001, 32 (1): 35~36